

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

FUKUDA, Kenichi et al.  
July 9, 2003  
BSKB, LLP  
703-205-8000  
0171-29894  
1 of 1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月10日

出願番号

Application Number:

特願2002-201349

[ST.10/C]:

[JP2002-201349]

出願人

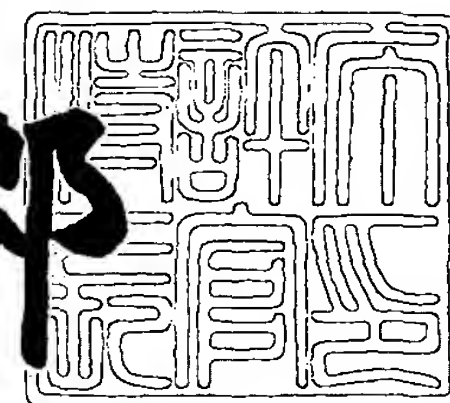
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2003年 2月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3009553

【書類名】 特許願

【整理番号】 14108

【提出日】 平成14年 7月10日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C08L 83/07

【発明者】

    【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

    【氏名】 福田 健一

【発明者】

    【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

    【氏名】 塩野 巳喜男

【特許出願人】

    【識別番号】 000002060

    【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100079304

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

    【識別番号】 100114513

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

    【識別番号】 100120721

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性組成物及び電気・電子部品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) - (CF(CF<sub>3</sub>)-CF<sub>2</sub>-O) - 単位を含むアルケニル基含有フッ素ポリマー 100重量部

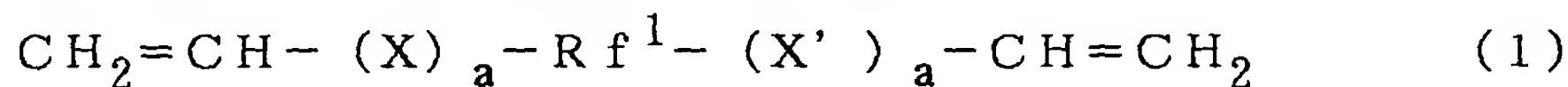
(B) - [(CF<sub>2</sub>)<sub>k</sub>O] - (式中、kは1～6) 単位を含むアルケニル基を含有しない無官能フッ素ポリマー 20～40重量部

(C) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有するオルガノハイドロジェンシロキサン化合物 硬化有効量

(D) 白金族金属触媒 触媒量

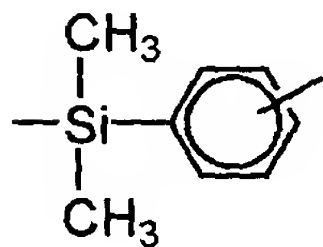
を含有してなる硬化性組成物。

【請求項2】 (A) 成分が、下記一般式(1)：



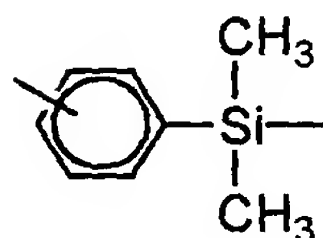
[式中、Xは、式： $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{Y}-\text{NR}^1-\text{CO}-$ (式中、Yは、式： $-\text{CH}_2-$ 又は式：

【化1】

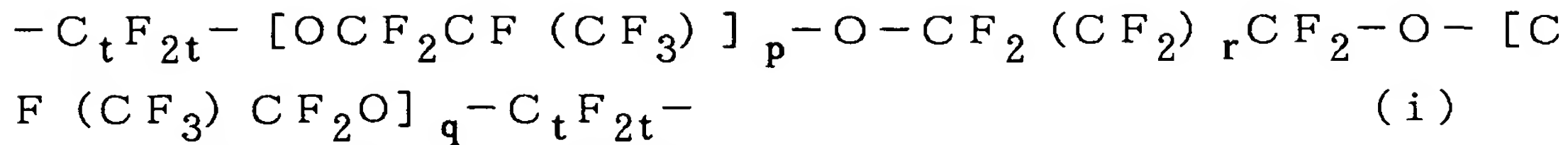


で表される二価の基であり、R<sup>1</sup>は、水素原子又は置換もしくは非置換の一価炭化水素基である。) で表される二価の基であり、X' は、式： $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{CO}-\text{NR}^1-\text{Y}'-$ (式中、Y' は、式： $-\text{CH}_2-$ 又は式：

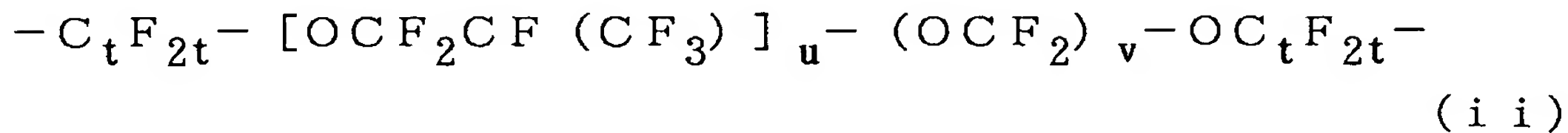
【化2】



で表される二価の基であり、R<sup>1</sup>は上記と同じである。) で表される二価の基であり、aは独立に0又は1であり、Rf<sup>1</sup>は、下記一般式(i)：



(式中、p 及び q は 1 ～ 1 5 0 の整数であって、かつ、p と q の和の平均は 2 ～ 2 0 0 である。また、r は 0 ～ 6 の整数、t は 2 又は 3 である。)、又は、下記一般式 (i i) :



(式中、u は 1 ～ 2 0 0 の整数、v は 1 ～ 5 0 の整数である。また、t は上記と同じである。) で表される二価の基である。]

で表される分岐を有するポリフルオロジアルケニル化合物である請求項 1 記載の硬化性組成物。

【請求項 3】 (A) 成分が、更に、下記一般式 (2)



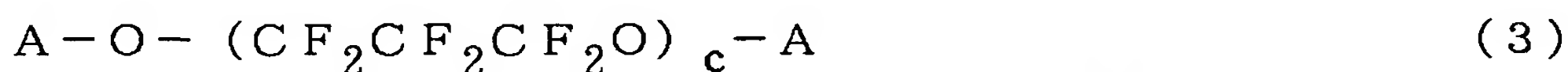
[式中、X' 及び a は上記と同じであり、Rf<sup>2</sup>は、下記一般式 (i i i) :



(式中、t は上記と同じである。w は 1 ～ 1 5 0 の整数であり、かつ、上記 (A) 成分の Rf<sup>1</sup>基に関する p + q (平均) 及び r の和、並びに u 及び v の和のいずれの和よりも小さい。) で表される基である。]

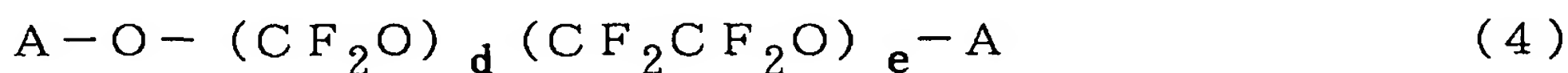
で表される分岐を有するポリフルオロモノアルケニル化合物を含有する請求項 2 記載の硬化性組成物。

【請求項 4】 (B) 成分が、下記一般式 (3) :



(式中、A は式: C<sub>s</sub>F<sub>2s+1</sub>- (s は 1 ～ 3) で表される基であり、c は 1 ～ 2 0 0 の整数であり、かつ、前記 (A) 成分の Rf<sup>1</sup>基に関する p + q (平均) 及び r の和、並びに u 及び v の和のいずれの和よりも小さい。)、及び、

下記一般式 (4) :



(式中、A は上記と同じであり、d 及び e はそれぞれ 1 ～ 2 0 0 の整数であり、かつ、d と e の和は、前記 (A) 成分の Rf<sup>1</sup>基に関する p + q (平均) 及び r

の和、並びに u 及び v の和のいずれの和以下である。)

で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の直鎖状ポリフルオロ化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の硬化性組成物。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の硬化性組成物により封止された電気・電子部品。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硬化後に耐薬品性及び耐溶剤性に優れた硬化物を与え、得られた硬化物からのブリードが非常に少なく、更に低温特性に優れ、電気・電子部品のポッティング、封止用材料、被覆材料等に好適に使用できる付加硬化型の含フッ素硬化性組成物及びこれによって封止された電気・電子部品に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

シリコーンゴム硬化物は、その優れた電気・熱絶縁性、安定した電気特性及び柔軟性を利用して、電気・電子部品のポッティングや封止用の材料、またパワートランジスター、IC、コンデンサー等の制御回路素子を外部からの熱的及び機械的障害から保護するための被覆材料として使用される。特に、ゲル状硬化物は、そのモジュラスの低さから上記用途に特に有用である。

【 0 0 0 3 】

このようなゲル状硬化物を形成するシリコーンゴム組成物の代表例としては、付加硬化型のオルガノポリシロキサン組成物がある。この付加硬化型のオルガノポリシロキサン組成物は、例えばケイ素原子に結合したビニル基を有するオルガノポリシロキサンと、ケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとを含有しており、白金系触媒の存在下で架橋反応を行ってシリコーンゲルを得るものが公知である（特開昭 5 6 - 1 4 3 2 4 1 号、同 6 3 - 3 5 6 5 5 号、同 6 3 - 3 3 4 7 5 号公報等参照）。

【 0 0 0 4 】

また、フロロシリコーンゲル組成物として、トリフロロプロピル基を持つオル

ガノポリシロキサンを含有しているものが公知である（特開平 7 - 3 2 4 1 6 5 号公報等参照）。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、これらの付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物により得られたシリコーンゲルは、強塩基、強酸などの薬品類、トルエン、アルコール、ガソリンなどの溶剤類により膨潤や劣化などが生じ易く、その性能を維持し難いという問題があった。

【 0 0 0 6 】

そこで、この問題を解決するため、一分子中に 2 個のアルケニル基を有する二価のパーフルオロポリエーテル基を主剤とし、ケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン及び白金系触媒を含むフッ素ゲル組成物並びにそれを硬化させてなるフッ素ゲル状硬化物が提案されている（特開平 1 1 - 1 1 6 6 8 5 号公報参照）。

【 0 0 0 7 】

しかし、保護剤として上記に記載されたゲルを用いる場合には、強酸・強塩基の気体あるいは液体に接触した場合に十分な被覆保護効果が得られなかった。この不十分な被覆保護効果によって電気・電子部品が酸・塩基に侵され、本来の性能が発揮されない、あるいは作動しないといった問題が発生している。また、圧力変動等の応力や熱履歴によりゲルからフリーなオイル成分がブリードし、電気・電子部品を汚染することが指摘されている。この汚染によって電気・電子部品の本来の性能が発揮されない、あるいは作動しないといった問題が発生している。また、上記ゲルを硬化後、更に他材料を使用する場合に接着性や濡れ性が悪くなる等の影響を与えることも問題となっている。更に、上記硬化物を低温時に作動させる電気・電子部品に使用するに至っては、組成物のガラス転移点が約 - 4 5 ℃（脆化温度約 - 2 0 ℃）であるために低温時（- 3 0 ℃以下）の弾性挙動に劣り、寒冷地では電気・電子部品の本来の性能が発揮されない、あるいは作動しないといった問題が発生している。特に車載用部品においては低温時（- 3 0 ℃以下）の作動性が重要視されるため、ガラス転移点が - 7 0 ℃（脆化温度 - 3 0 ℃）以下の材料が必要となる。従来から低温環境下にて使用される電気・電子部



品の被覆材料として、シリコーン（ガラス転移点 $-120^{\circ}\text{C}$ ）やフロロシリコーン（ガラス転移点 $-75^{\circ}\text{C}$ ）が使用されているが、いずれもガラス転移点は $-70^{\circ}\text{C}$ 以下であり、低温時の弾性挙動に優れている。

【0008】

従って、硬化物が耐薬品性に優れ、ブリード分が少なく、かつ、ガラス転移点が $-70^{\circ}\text{C}$ 以下である低温特性に優れた硬化性組成物が望まれている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、低温時においても柔軟な硬化物を形成することが可能であり、しかも圧力変動等の応力や熱履歴によりゲルからのフリーなオイル成分のブリードが少なく、耐薬品性に優れる硬化性組成物及びこれによって封止された電気・電子部品を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、 $-(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O})-$ 単位を含むアルケニル基含有フッ素ポリマーと $-[(\text{CF}_2)_k\text{O}]-(k=1\sim6)$ 単位を含むアルケニル基を含有しない無官能フッ素ポリマーとを併用した付加反応硬化型の硬化性組成物が、低温時でも柔軟で、応力や熱履歴によりフリーなオイル成分のブリードの少ないゲル硬化物を与えることを知見し、本発明をなすに至った。

従って、本発明は、

(A)  $-(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O})-$ 単位を含むアルケニル基含有フッ素ポリマー 100重量部

(B)  $-[(\text{CF}_2)_k\text{O}]-(k=1\sim6)$ 単位を含むアルケニル基を含有しない無官能フッ素ポリマー 20～40重量部

(C) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有するオルガノハイドロジェンシロキサン化合物 硬化有効量

(D) 白金族金属触媒 触媒量

を含有してなる硬化性組成物、及びその硬化物で封止された電気・電子部品を提



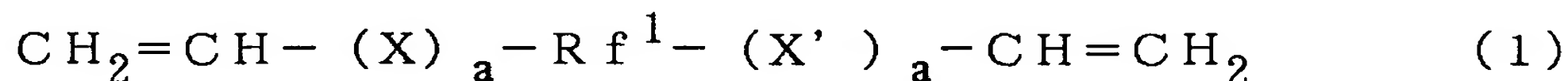
供する。

【 0 0 1 1 】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

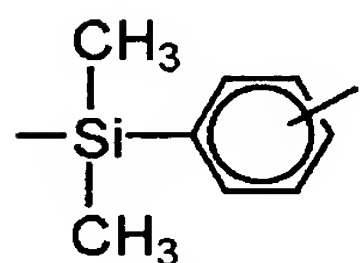
〔 ( A ) 成分 〕

本発明の硬化性組成物の ( A ) 成分は、 $-(CF(CF_3)-CF_2-O)-$  単位を含むアルケニル基含有フッ素ポリマーである。この分岐を有するポリフルオロジアルケニル化合物としては、下記一般式 ( 1 ) で表されるものが好ましい。



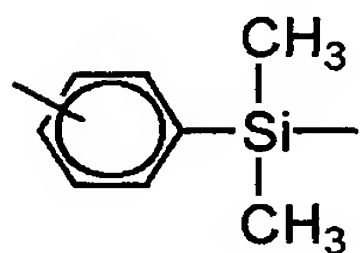
〔式中、Xは、式： $-CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 又は $-Y-NR^1-CO-$  (式中、Yは、式： $-CH_2-$ 又は式：

【化 3】

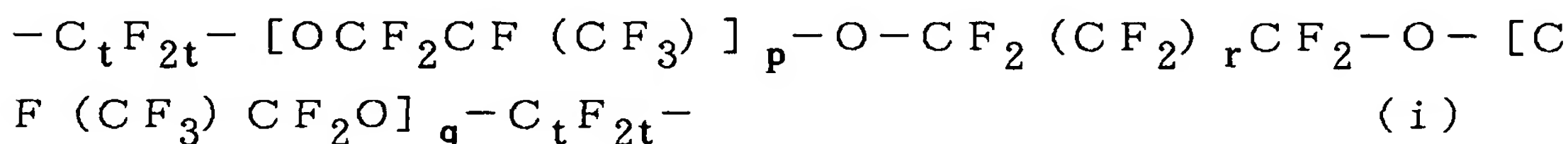


で表される二価の基であり、 $R^1$ は、水素原子又は置換もしくは非置換の一価炭化水素基である。) で表される二価の基であり、 $X'$  は、式： $-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 又は $-CO-NR^1-Y'$  (式中、 $Y'$  は、式： $-CH_2-$ 又は式：

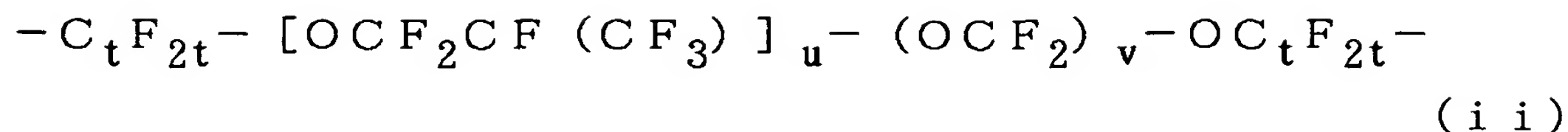
【化 4】



で表される二価の基であり、 $R^1$ は上記と同じである。) で表される二価の基であり、 $a$  は独立に 0 又は 1 であり、 $Rf^1$  は、下記一般式 ( i ) :



(式中、 $p$  及び  $q$  は 1 ~ 1 5 0 の整数であって、かつ、 $p$  と  $q$  の和の平均は 2 ~ 2 0 0 である。また、 $r$  は 0 ~ 6 の整数、 $t$  は 2 又は 3 である。)、又は、下記一般式 ( i i ) :



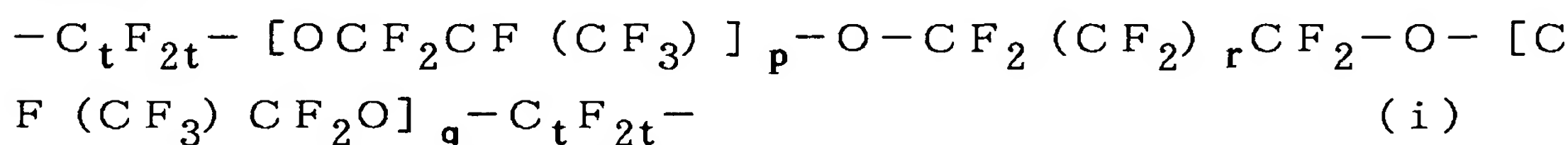
(式中、uは1～200の整数、vは1～50の整数である。また、tは上記と同じである。)で表される二価の基である。]

【0012】

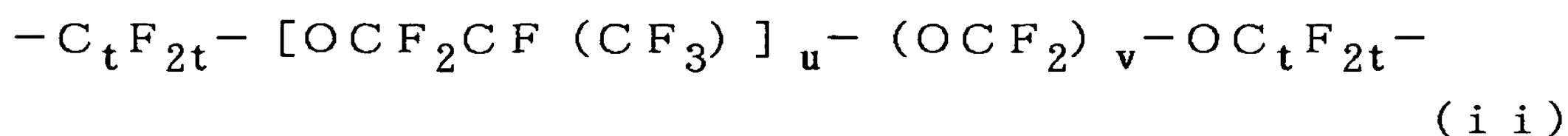
ここで、上記X又はX'に係るR<sup>1</sup>としては、水素原子以外の場合、炭素数1～12、特に1～10のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基などや、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素等のハロゲン原子で置換した置換一価炭化水素基などが挙げられる。

【0013】

上記R f<sup>1</sup>は前記の通りであり、下記一般式(i)又は(ii)で表される二価の基である。



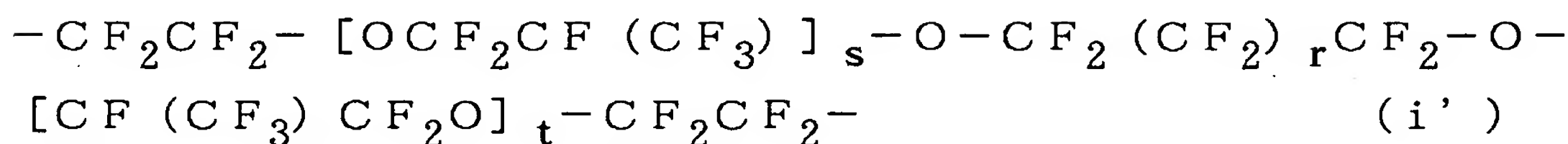
(式中、p、q、r、tは上記と同じである。)



(式中、u、v、tは上記と同じである。)

【0014】

この場合、式(i)の例として、下記式(i')のものを挙げることができる。



(式中、s及びtは1以上の整数であって、かつ、s+tの和の平均は2～200である。)

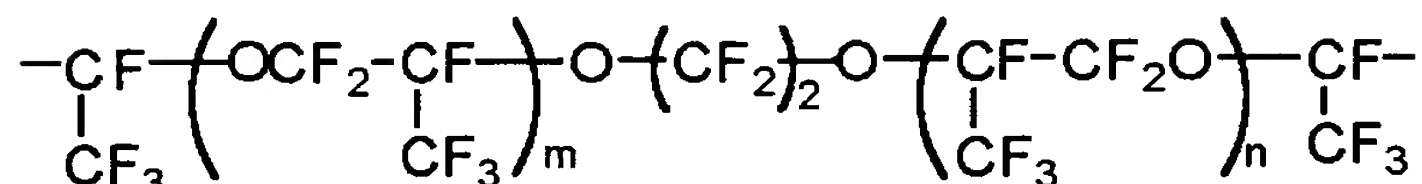
【0015】

R f<sup>1</sup>基の具体例としては、例えば、下記の3つのものが挙げられる。好まし

くは 1 番目の式の構造の二価の基である。

【 0 0 1 6 】

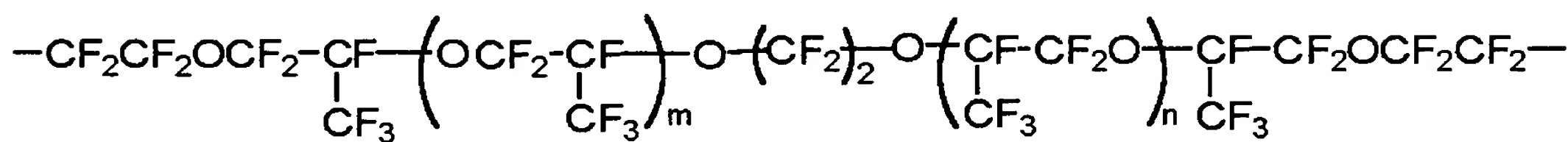
【化 5】



(式中、m 及び n は 1 以上の整数、m + n (平均) = 2 ~ 2 0 0 である。)

【 0 0 1 7 】

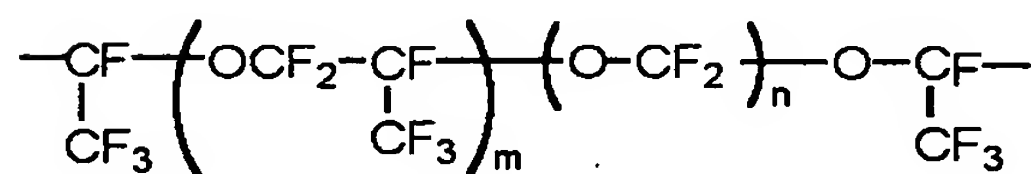
【化 6】



(式中、m 及び n は 1 以上の整数、m + n (平均) = 2 ~ 2 0 0 である。)

【 0 0 1 8 】

【化 7】



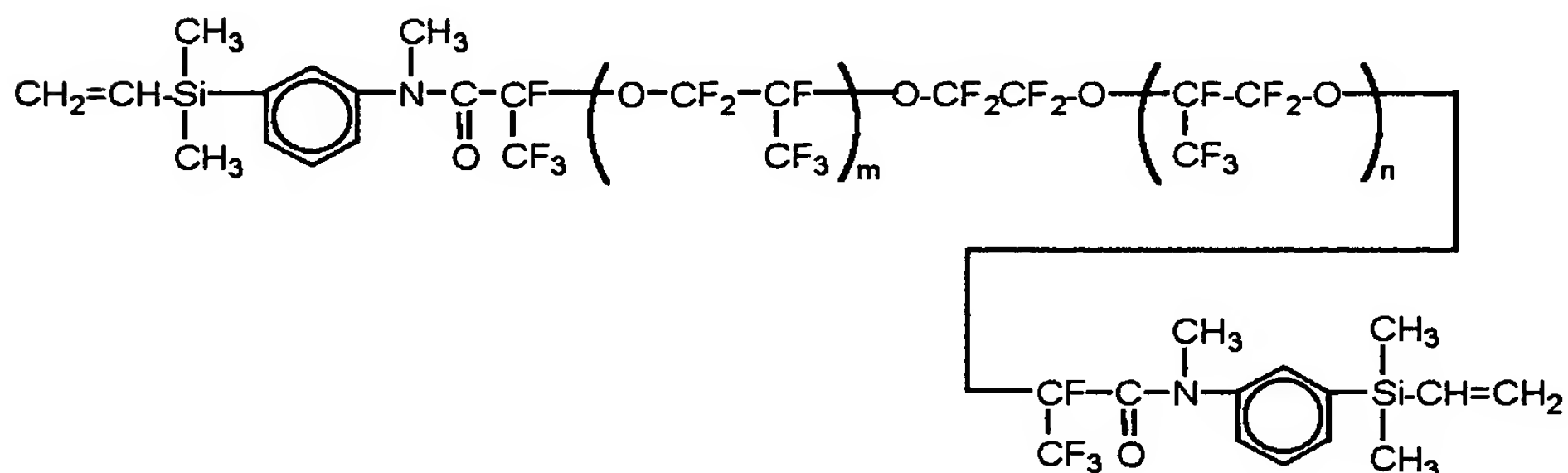
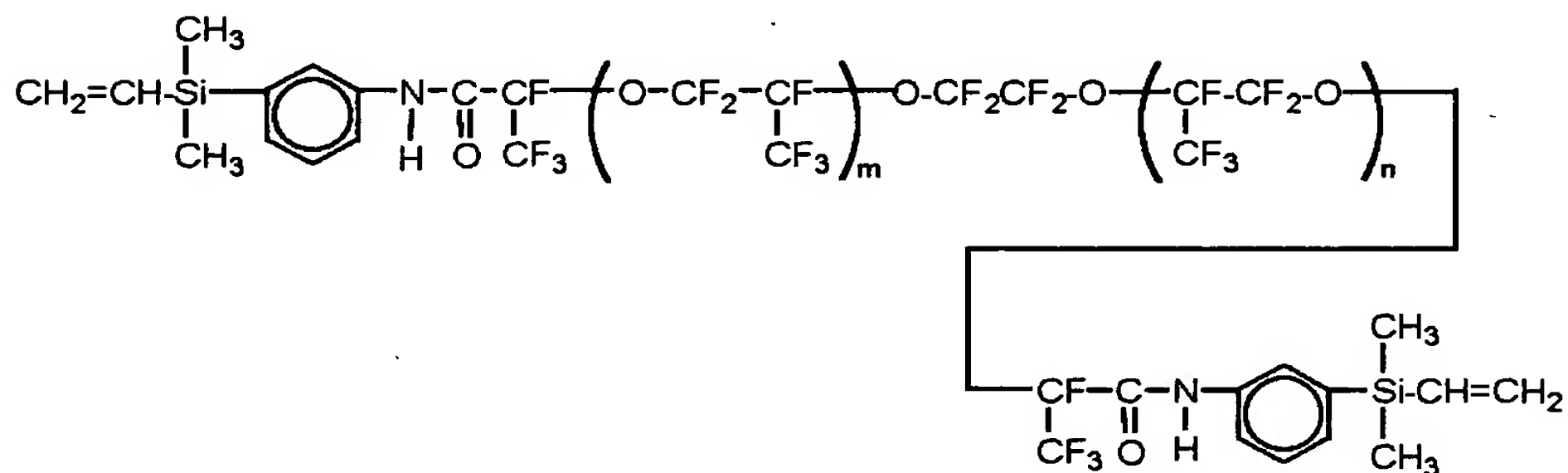
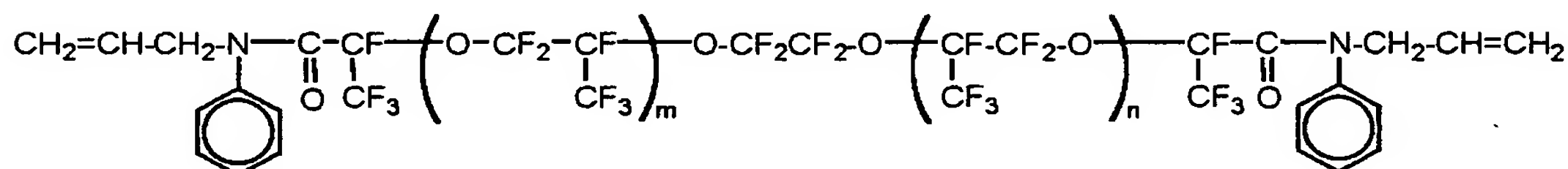
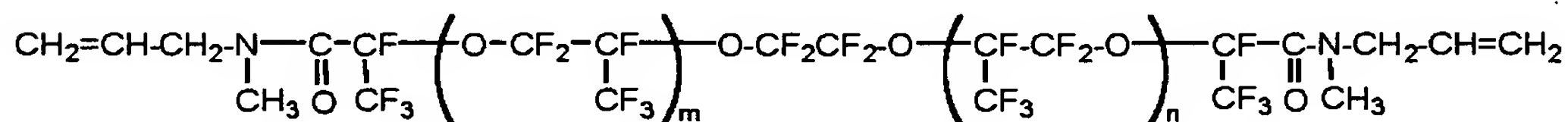
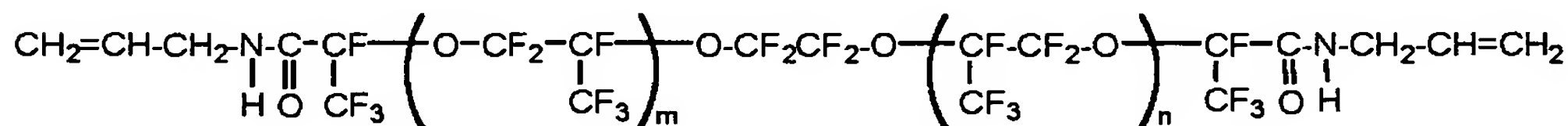
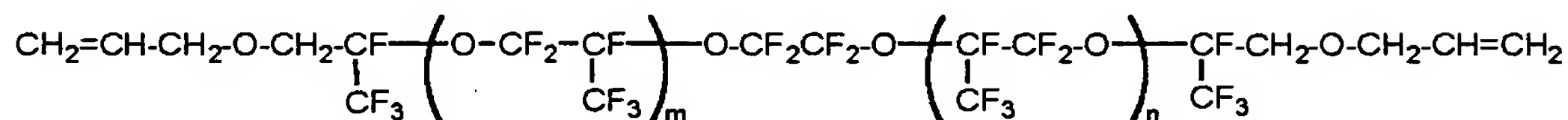
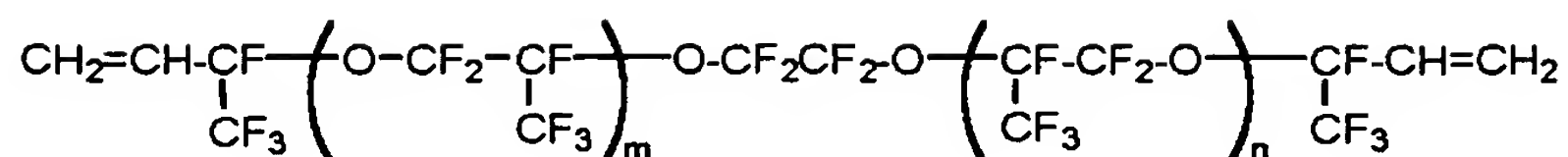
(式中、m は 1 ~ 2 0 0 の整数、n は 1 ~ 5 0 の整数である。)

【 0 0 1 9 】

次に、上記一般式 ( 1 ) で表されるポリフルオロジアルケニル化合物の具体例としては、例えば、下記のもの挙げられる。

【 0 0 2 0 】

【化 8】



(式中、 $m$ 及び $n$ は1以上の整数、 $m+n$  (平均) = 2～200である。)

【 0 0 2 1 】

なお、上記式（１）のポリフルオロジアルケニル化合物の粘度（２３℃）は、

5 ～ 1 0 0, 0 0 0 m P a ・ s の範囲内にすることが、本組成物を注型、ポッティング、コーティング、含浸又は密着等に使用する際に、硬化においても適当な物理的特性を有しているので望ましい。当該粘度範囲内で、用途に応じて最も適切な粘度を選択することができる。

【 0 0 2 2 】

本発明において、(A) 成分としては、上記式 (1) のポリフルオロジアルケニル化合物を使用することが好ましいが、これに加えて、下記式 (2) のポリフルオロモノアルケニル化合物を併用することができる。



[式中、X' 及び a は上記と同じであり、R f<sup>2</sup> は、下記一般式 (i i i) :



(式中、t は上記と同じである。w は 1 ～ 1 5 0 の整数であり、かつ、上記 (A) 成分の R f<sup>1</sup> 基に関する p + q (平均) 及び r の和、並びに u 及び v の和のいずれの和よりも小さい。) で表される基である。]

【 0 0 2 3 】

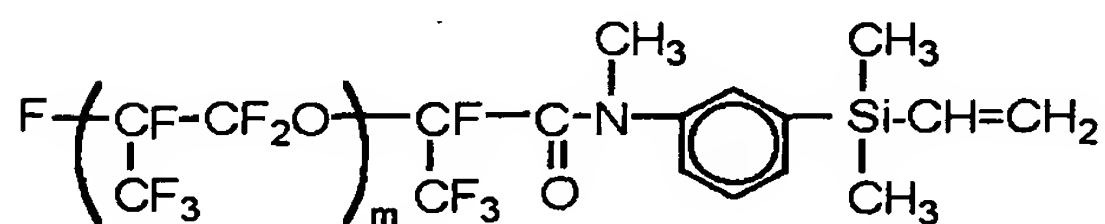
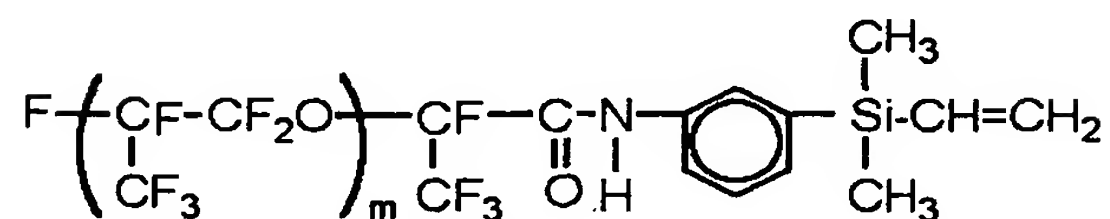
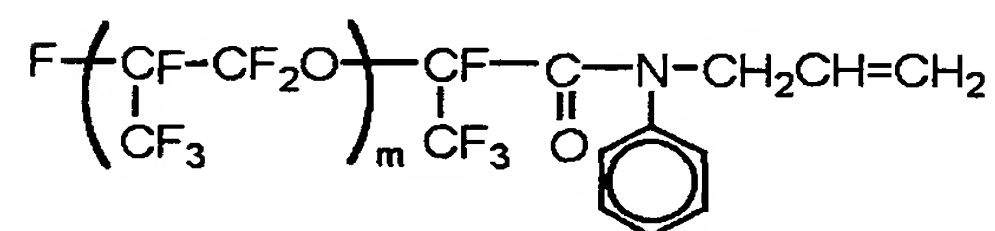
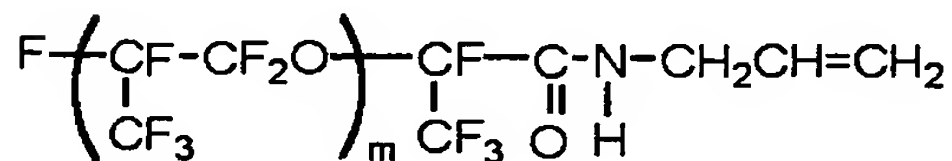
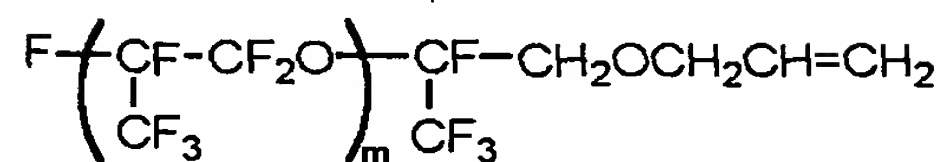
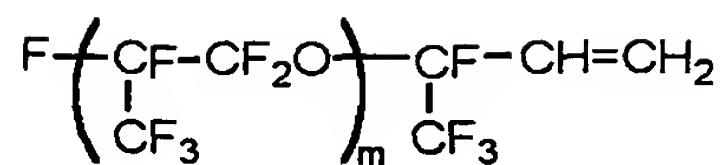
上記 (A) 成分の一方の化合物の R f<sup>1</sup> 基との関係における、R f<sup>2</sup> 基の w に係る限定は、本組成物から低ブリード硬化物を得るために必須の条件である。

【 0 0 2 4 】

上記一般式 (2) で表されるポリフルオロモノアルケニル化合物の具体例としては、例えば、下記のもものが挙げられる (なお、下記 m は、上記要件を満足するものである)。

【 0 0 2 5 】

## 【化 9】



$m=1 \sim 200$

## 【0 0 2 6】

上記式（2）のポリフルオロモノアルケニル化合物の配合量は、本組成物中の上記式（1）のポリフルオロジアルケニル化合物 1 0 0 部（重量部、以下同じ）に対して 1 ～ 3 0 0 部、好ましくは 5 0 ～ 2 5 0 部である。また、粘度（2 3℃）は、ポリフルオロジアルケニル化合物と同様に、5 ～ 1 0 0, 0 0 0 m P a · s の範囲であることが望ましい。

## 【0 0 2 7】

## 〔（B）成分〕

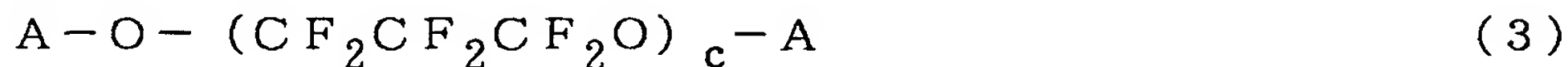
本発明の（B）成分は、 $-\left[\left(\text{CF}_2\right)_k\text{O}\right]-$ （ $k$  は 1 ～ 6）単位を含むアルケニル基を含有しない無官能フッ素ポリマーで、特に直鎖状のものである。

本発明の（B）成分である直鎖状ポリフルオロ化合物は、該成分を配合するこ

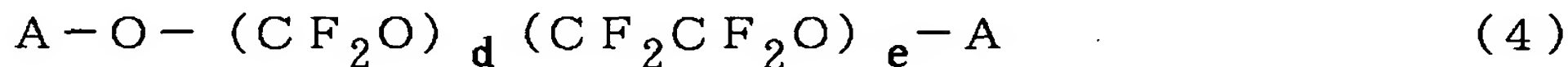
とにより、物性等を損なうことなく、耐薬品性、耐溶剤性、低温特性に優れた組成物を与える。

## 【 0 0 2 8 】

(B) 成分としては、下記一般式 (3)、(4) で表される化合物からなる群から選ばれる直鎖状ポリフルオロ化合物が好ましく用いられる。



(式中、Aは式： $C_sF_{2s+1}-$  (sは1～3) で表される基であり、cは1～200の整数であり、かつ、前記(A)成分の $Rf^1$ 基に関するp+q(平均)及びrの和、並びにu及びvの和のいずれの和よりも小さい。)

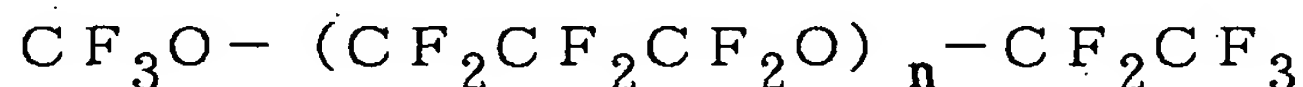


(式中、Aは上記と同じであり、d及びeはそれぞれ1～200の整数であり、かつ、dとeの和は、前記(A)成分の $Rf^1$ 基に関するp+q(平均)及びrの和、並びにu及びvの和のいずれの和以下である。)

## 【 0 0 2 9 】

上記(A)成分の $Rf^1$ 基との関係における上記c～fに係る限定は、本組成物から低ブリード硬化物を得るために必須の条件である。

該(B)成分の具体例としては、例えば、下記のもの挙げられる(なお、下記n又はnとmの和は、上記要件を満足するものである。)



(m+n=1～200、m=1～200、n=1～200)

## 【 0 0 3 0 】

(B)成分の配合量は、前記(A)成分(ポリフルオロジアルケニル化合物とポリフルオロモノアルケニル化合物との合計量)100部に対して20～40部の割合であることが重要である。また、(B)成分は、1種単独でも2種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 3 1 】

本発明は、低温時の弾性挙動に優れる硬化性組成物を得ることが目的であり、特に車載用材料として要求されるガラス転移点 $-70^{\circ}C$ 以下の組成物を目的とし



ており、この場合、(B)成分の配合量が20部未満では、ガラス転移点が-70℃以下の組成物を得ることができず、使用される電子部品等の誤作動を起こす。40部を超える量では(A)成分との相溶性が低下するために(B)成分を配合しているにもかかわらずガラス転移点は上昇し、やはり目的とする低温特性を得ることができない。

【0032】

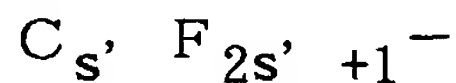
[(C)成分]

本発明の(C)成分であるオルガノハイドロジェンシロキサン化合物は、1分子中に、ケイ素原子に結合した水素原子(Si-H基)を2個以上有する。

本発明の(C)成分は、上記(A)成分の架橋剤ないし鎖長延長剤として機能するものであり、また、(A)及び(B)成分との相溶性、分散性、硬化後の均一性等の観点から、1分子中に1個以上のフッ素含有基を有するものが好ましい。

【0033】

このフッ素含有基としては、例えば、下記一般式で表されるもの等を挙げることができる。



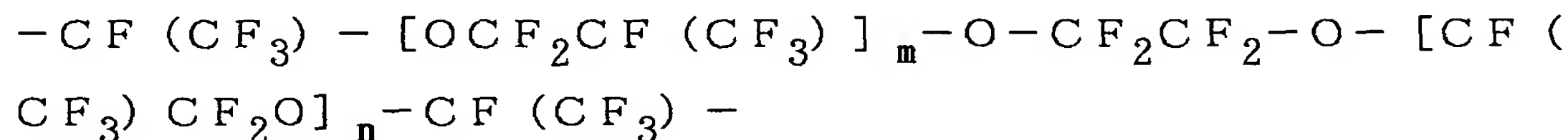
(式中、s'は1~20、好ましくは2~10の整数である。)



(式中、nは2~200、好ましくは2~100の整数、tは1~3の整数である。)



(式中、t'は1~20、好ましくは2~10の整数である。)



(式中、m及びnは1以上の整数、m+n(平均)=2~200、好ましくは2~100の整数である。)

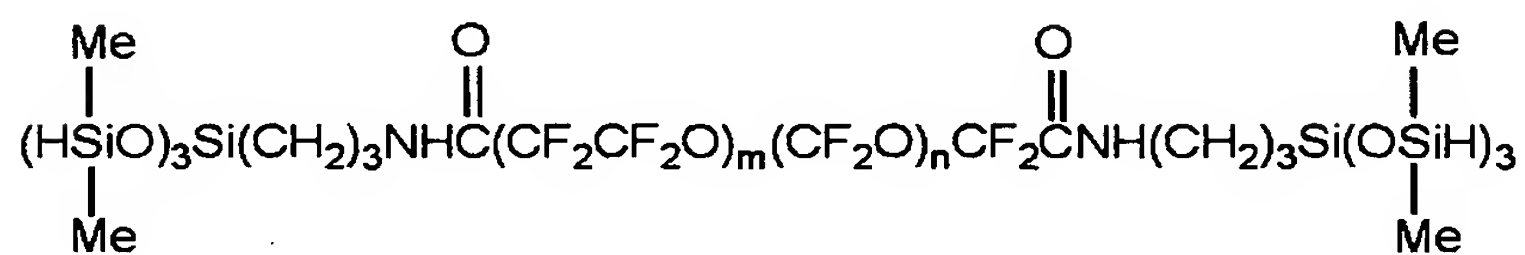
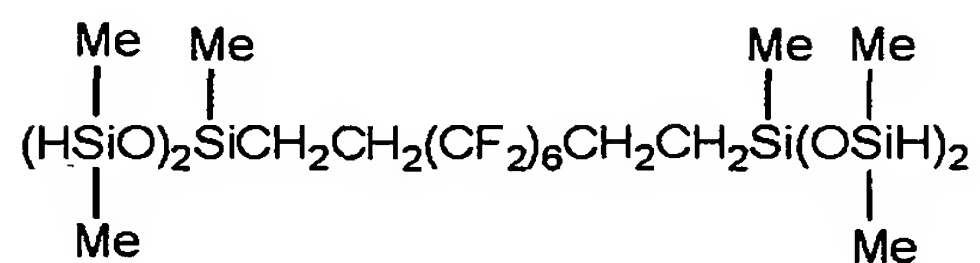
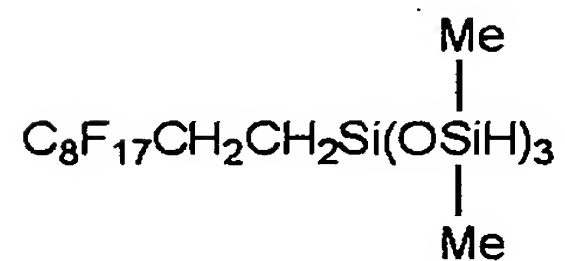
【0034】

このようなフッ素含有基を有する(C)成分としては、例えば下記の化合物が

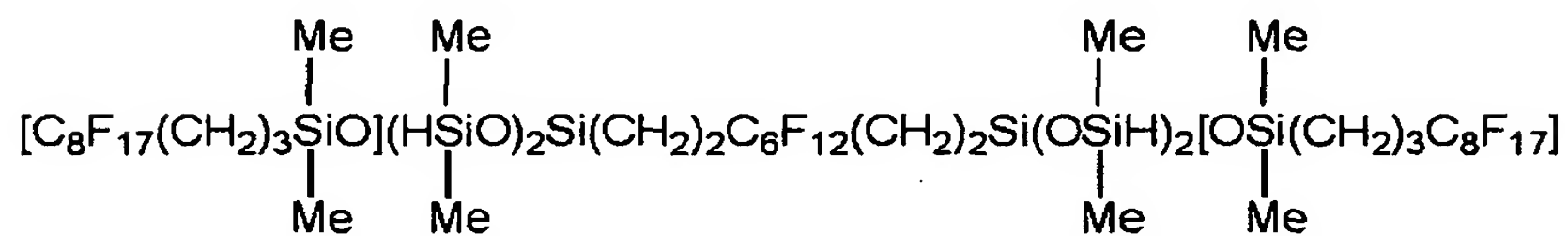
挙げられる。なお、これらの化合物は、1種単独でも2種以上併用して用いてもよい。また、下記式において、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す。

【 0 0 3 5 】

【化 1 0】

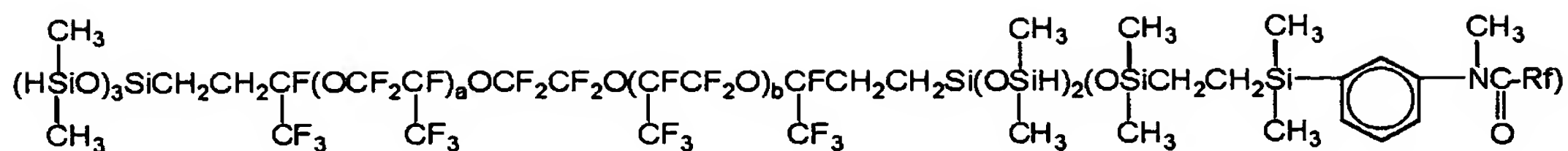


$$\bar{m}=10, \bar{n}=6$$



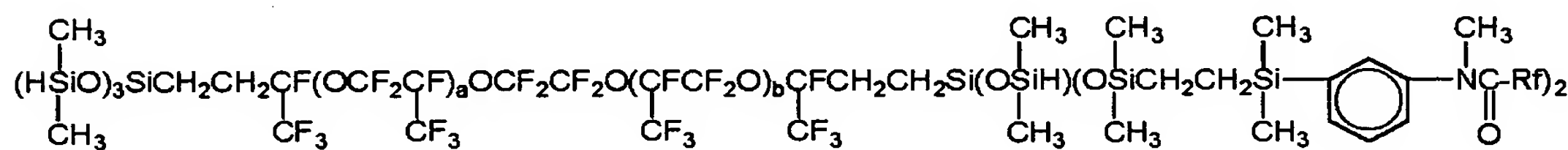
【 0 0 3 6 】

【化 1 1】

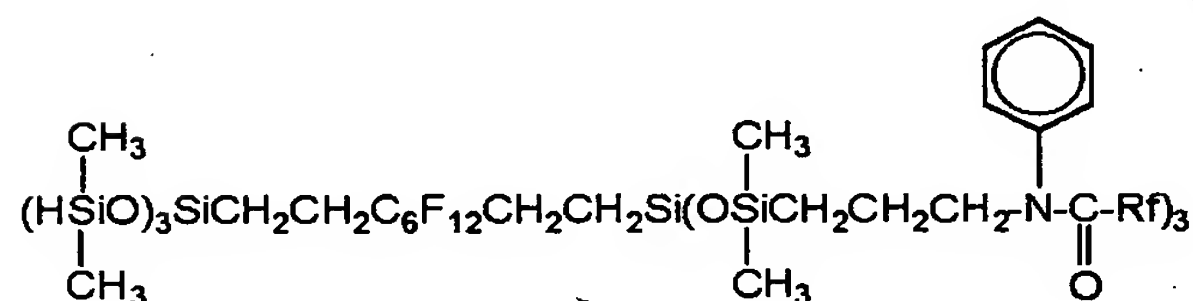


$$\overline{a+b}=3, \quad \text{Rf: } \text{F}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}(\text{CF}_3)- \quad \overline{n}=24$$

$$a=1,2, \quad b=1,2$$



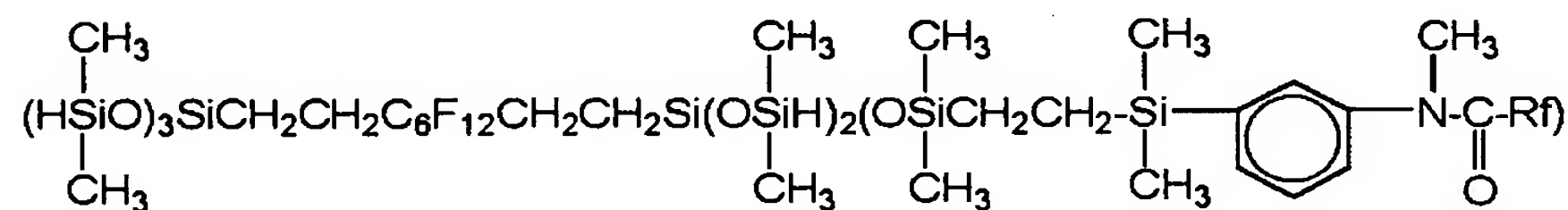
$$\overline{a+b}=2, \quad \text{Rf: } \text{F}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}(\text{CF}_3)- \quad \overline{n}=50$$



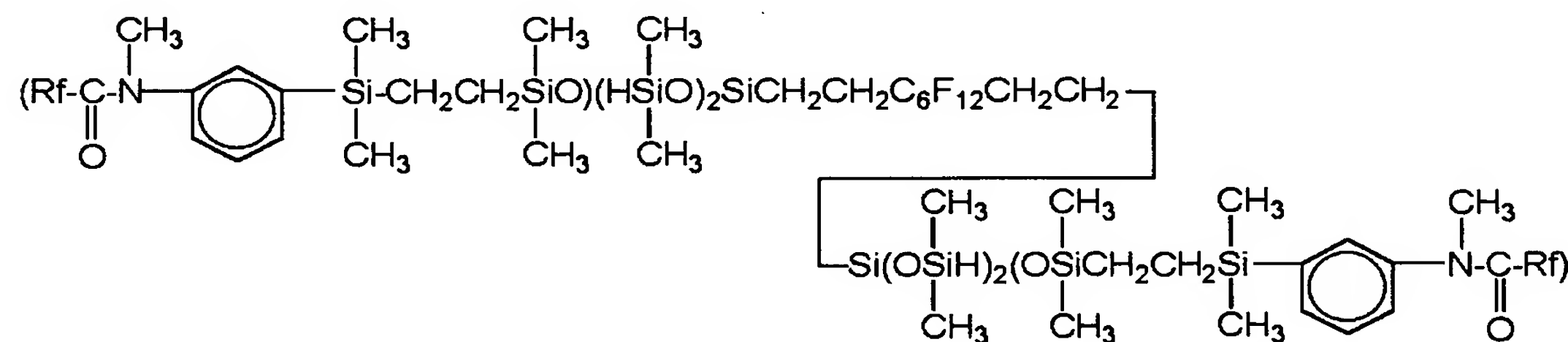
$$\text{Rf: } \text{F}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}(\text{CF}_3)- \quad \overline{n}=30$$

【 0 0 3 7】

【化 1 2】



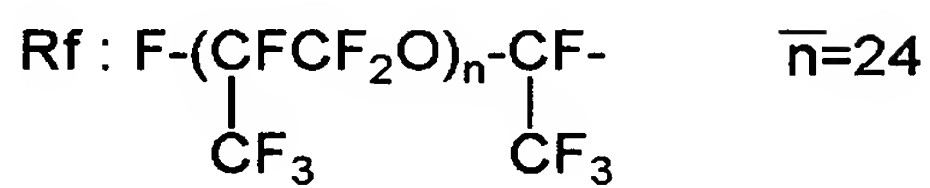
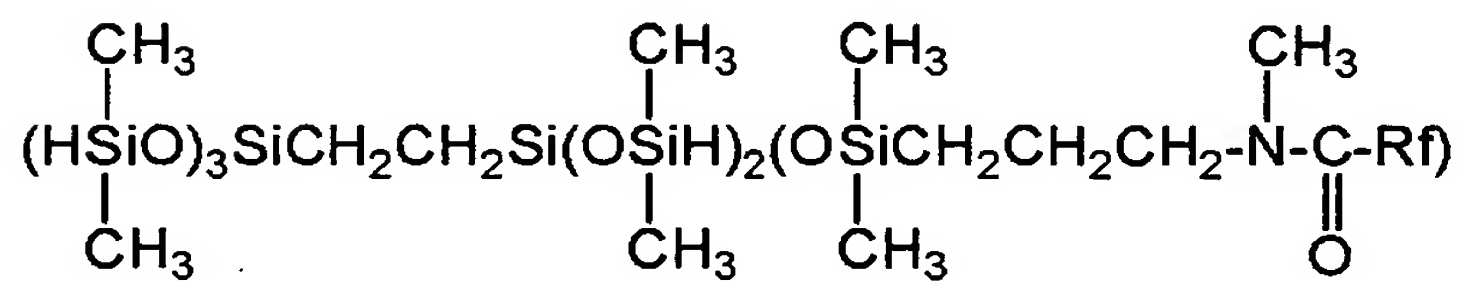
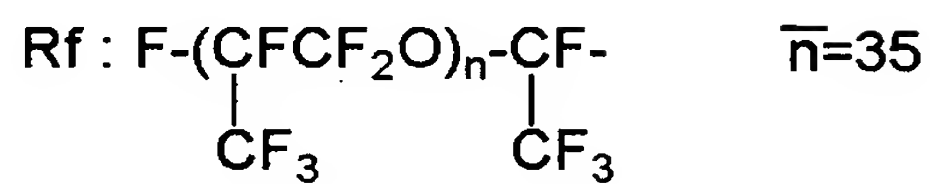
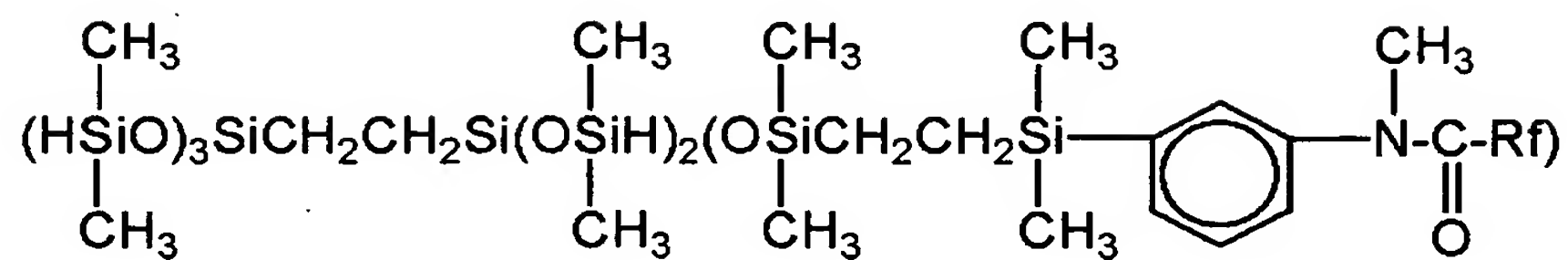
$$\text{Rf: } \text{F}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}(\text{CF}_3)- \quad \overline{n}=24$$



$$\text{Rf: } \text{F}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}(\text{CF}_3)- \quad \overline{n}=24$$

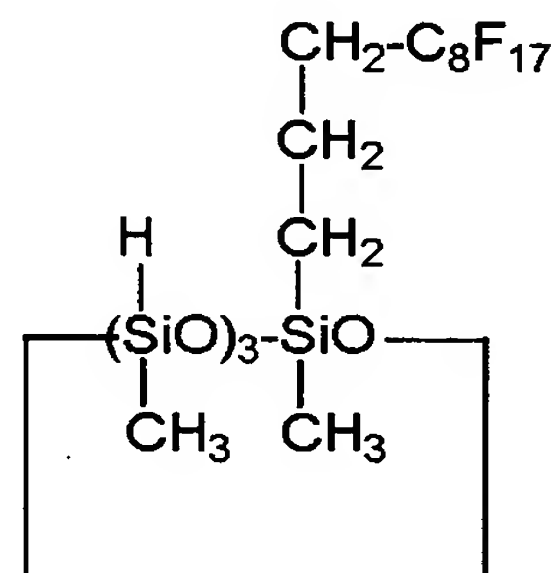
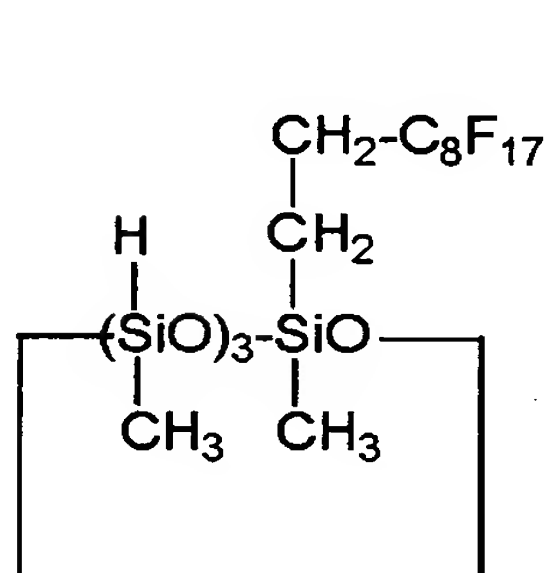
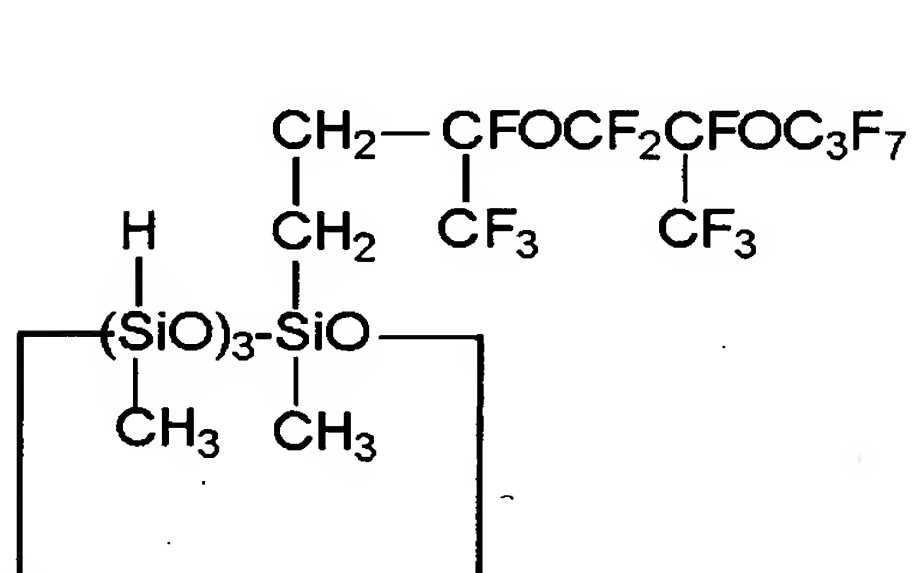
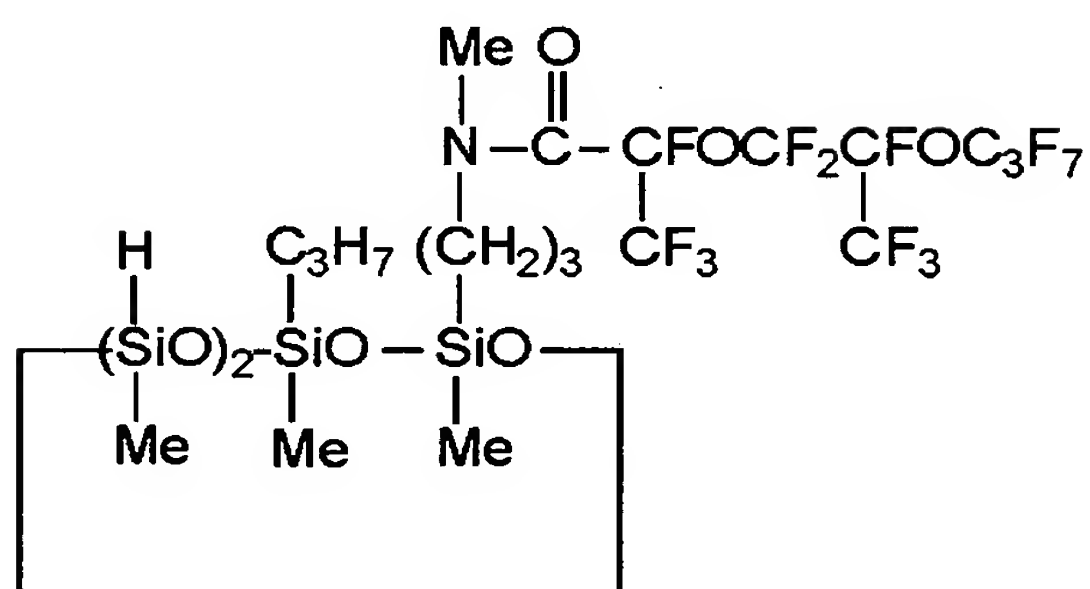
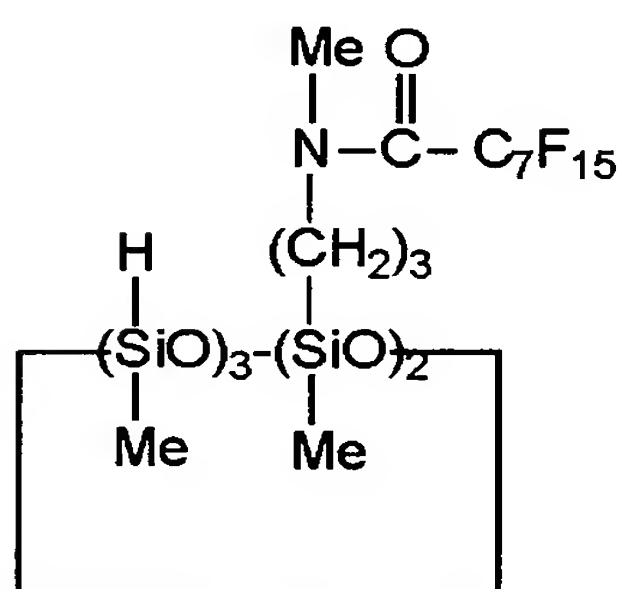
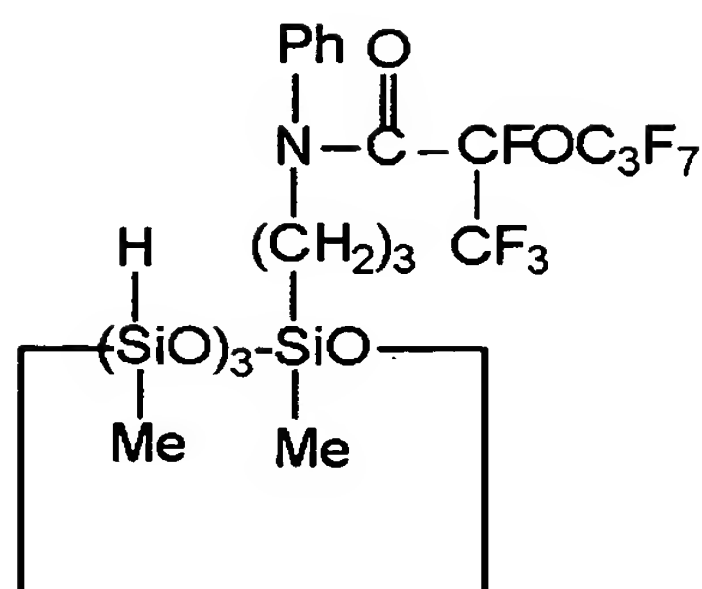
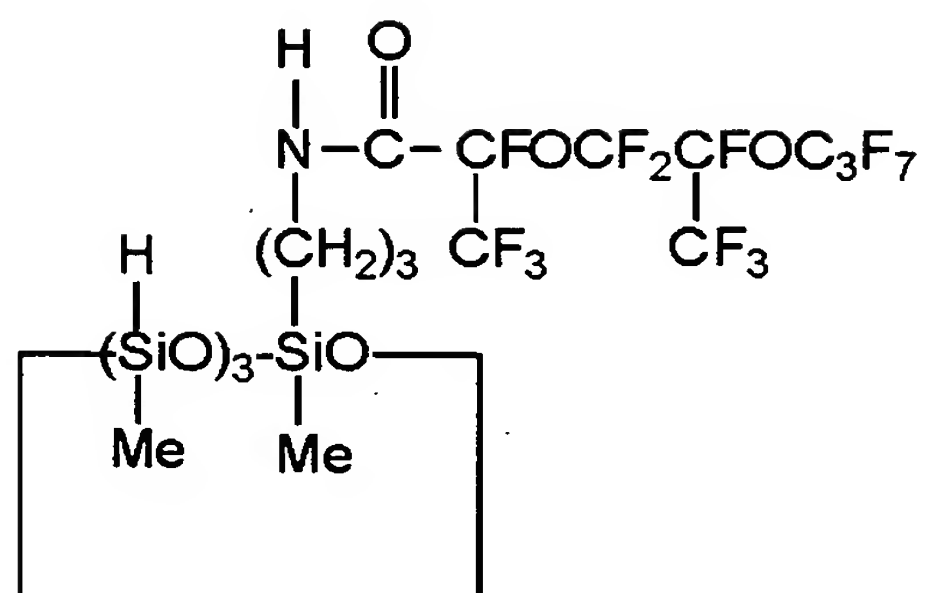
【 0 0 3 8】

【化 1 3】



【 0 0 3 9】

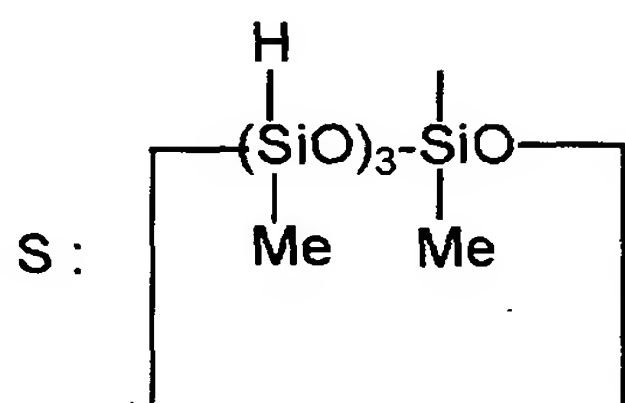
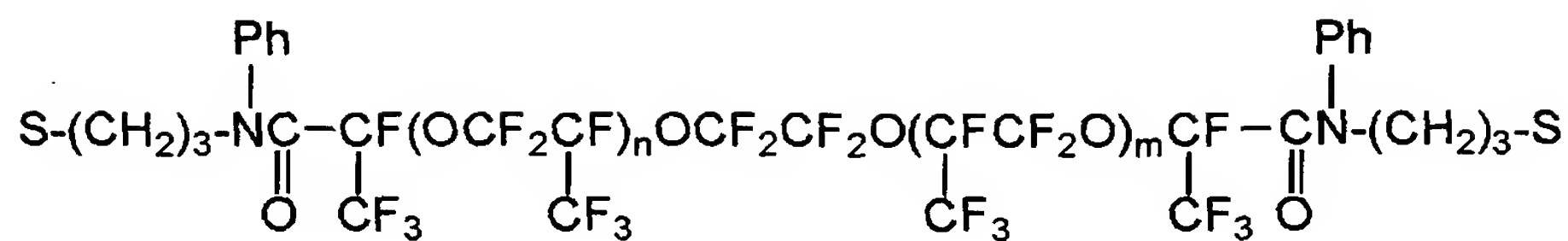
【化 1 4】



【 0 0 4 0 】



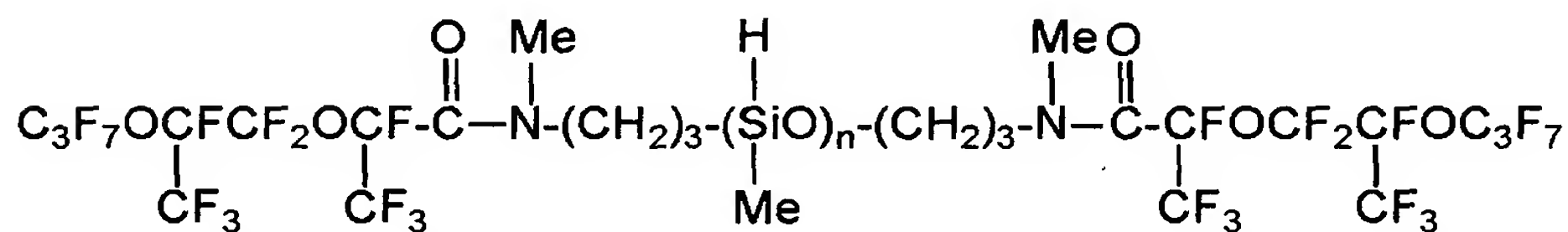
【化 1 7】



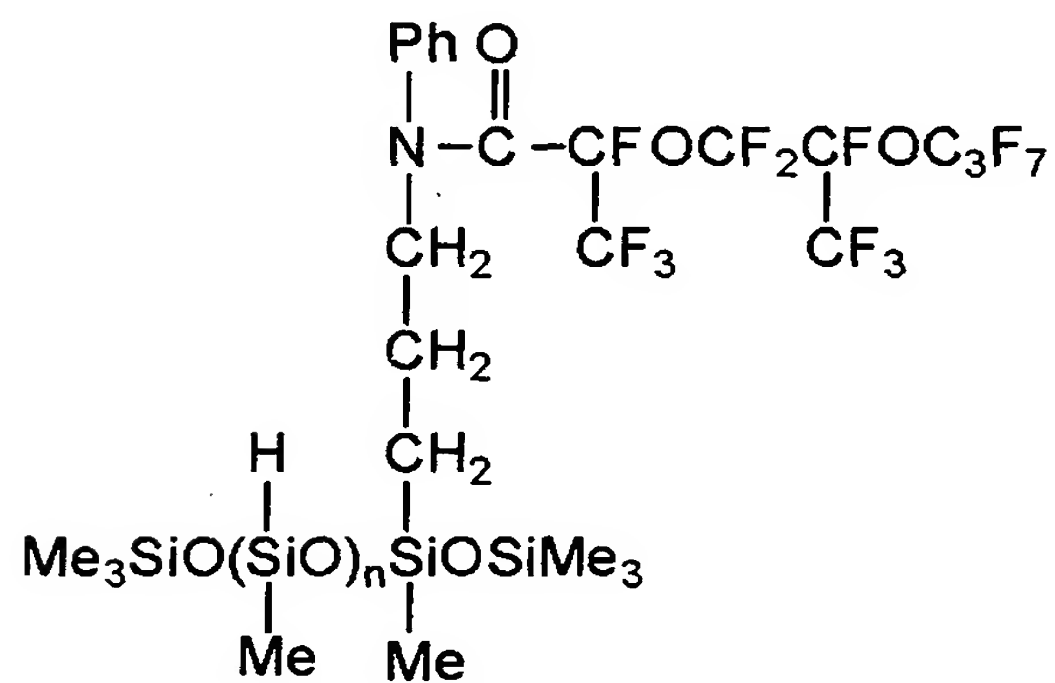
$n=1\sim 50, m=1\sim 50, \overline{n+m}=2\sim 50$

【 0 0 4 3】

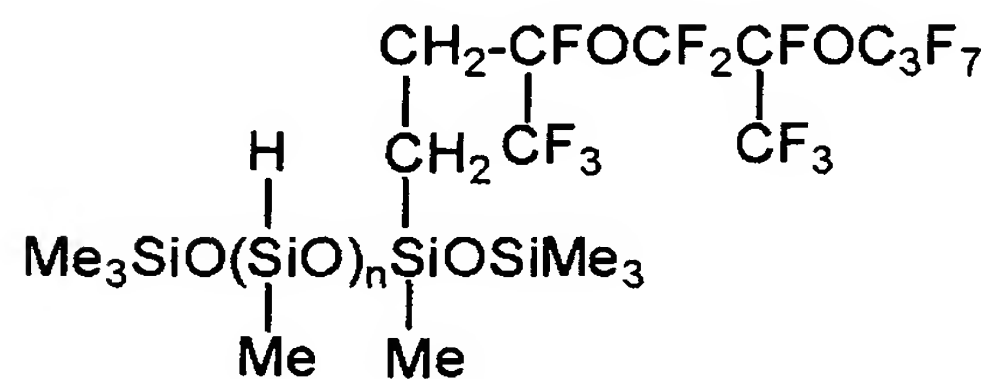
【化 1 8】



$\overline{n}=3\sim 50$



$\overline{n}=3\sim 50$

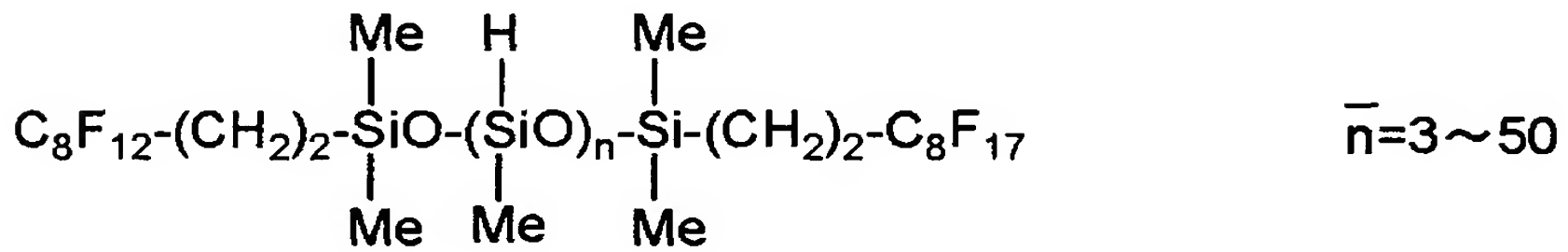
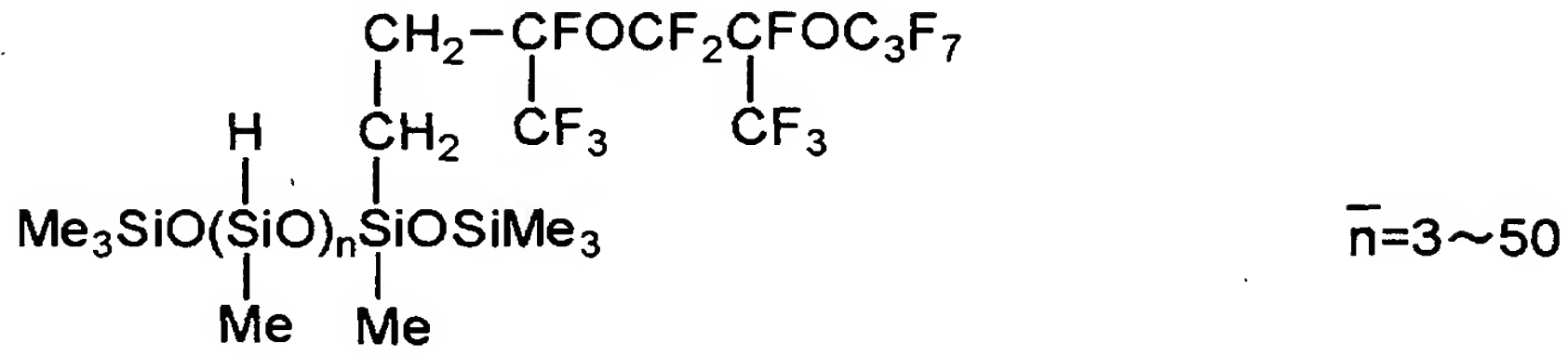


$\overline{n}=3\sim 50$

【 0 0 4 4】

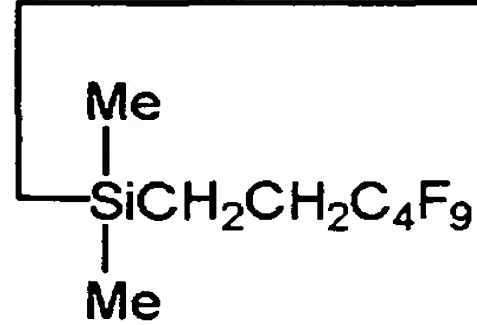
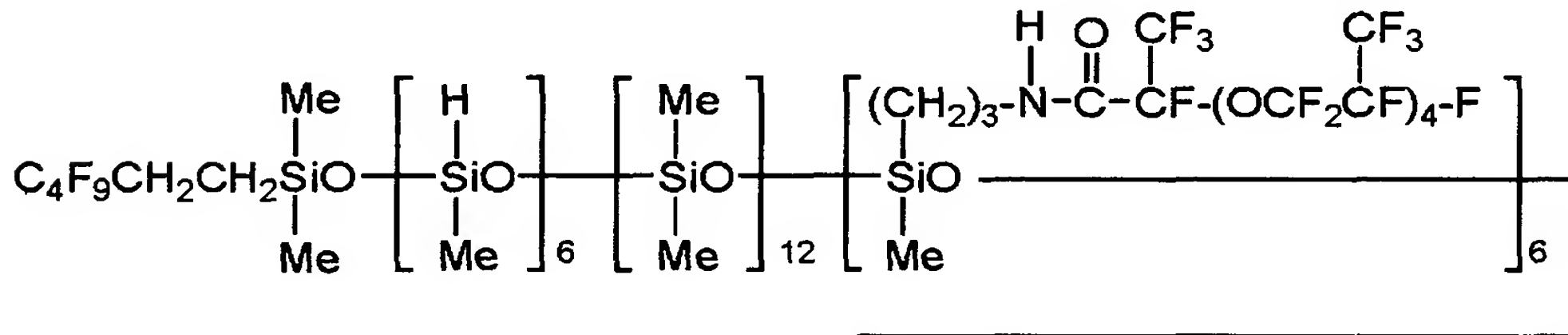
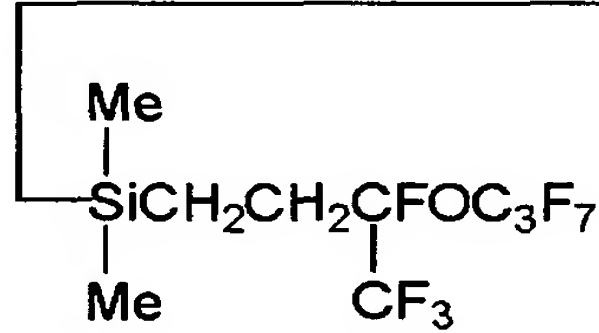
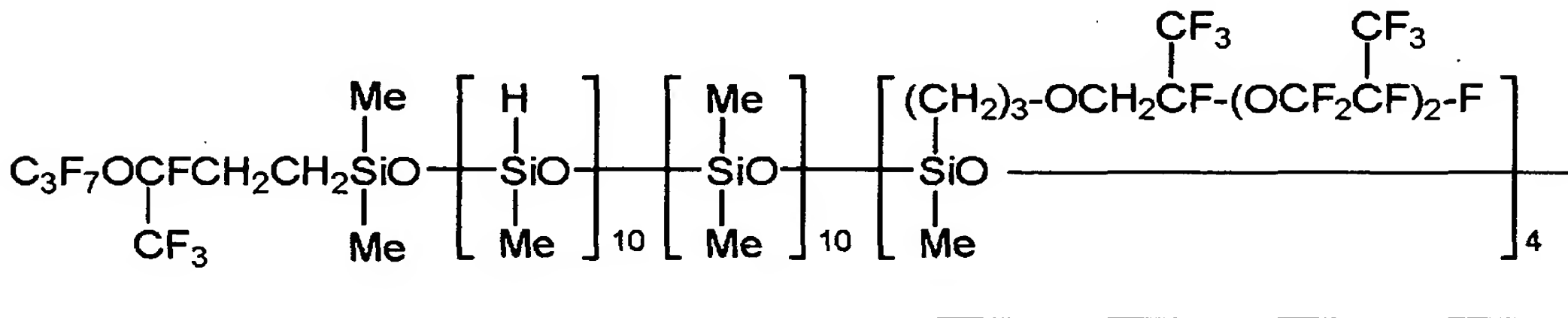
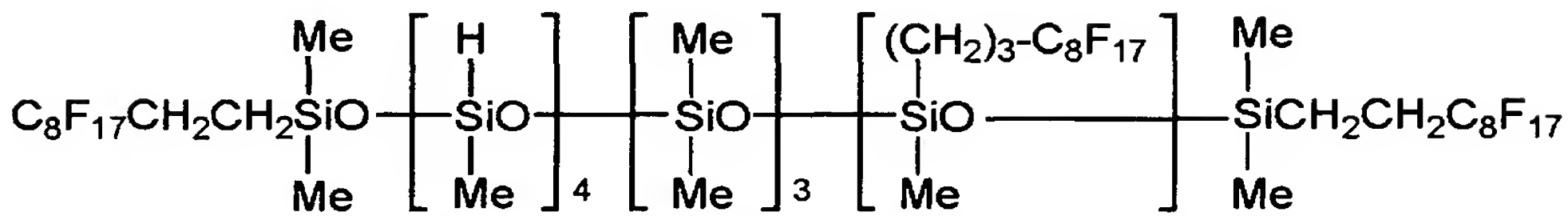


【化 1 9】



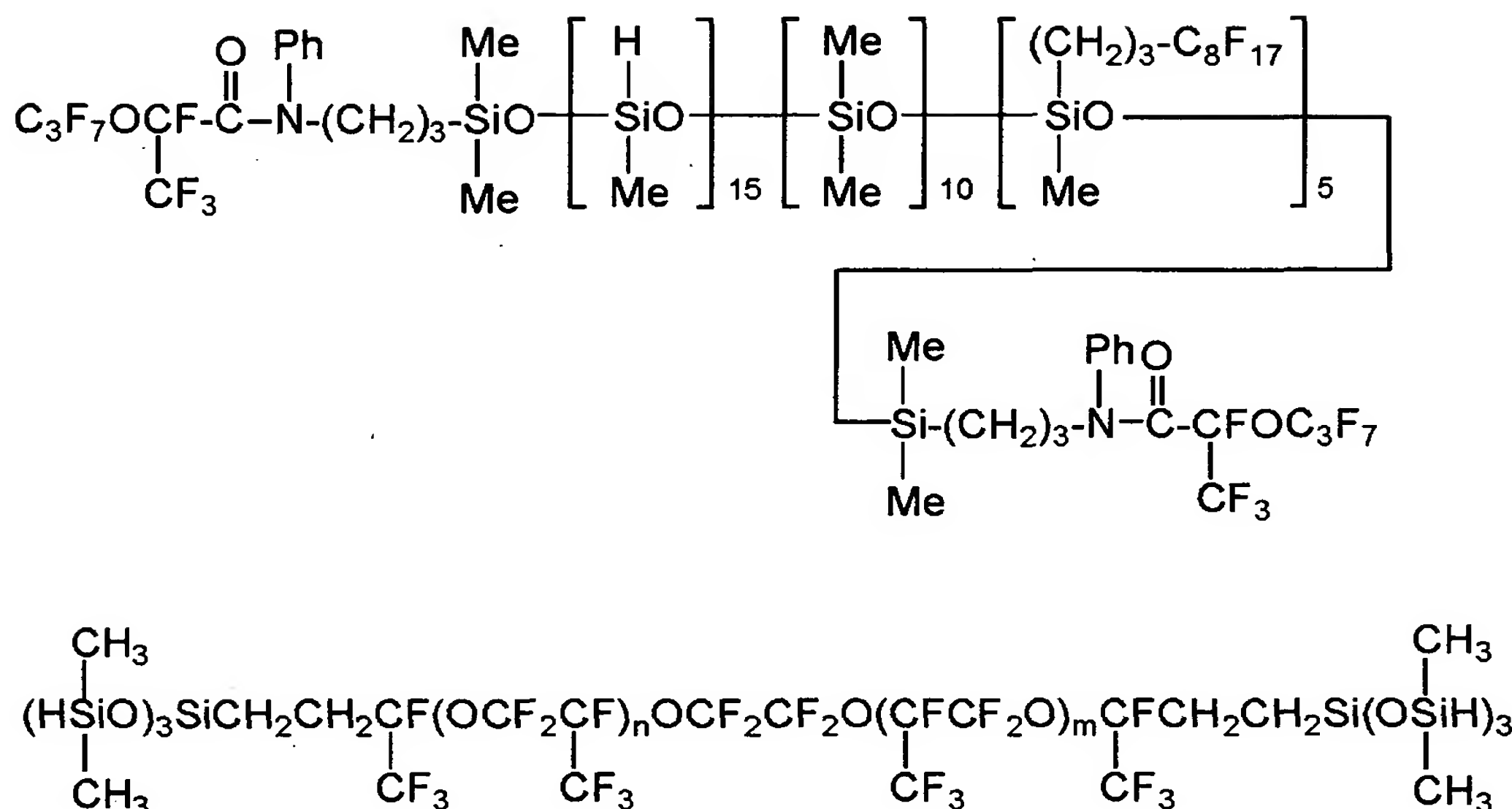
【0045】

【化 2 0】



【 0 0 4 6 】

【 化 2 1 】



$$n=1 \sim 50, m=1 \sim 50, \overline{n+m}=2 \sim 50$$

【 0 0 4 7 】

上記 (C) 成分の配合量は、(A) 成分を硬化する有効量であり、特に本組成物中の上記 (A) 成分が有するアルケニル基の合計の 1 モルに対し、(C) 成分のヒドロシリル基 (Si-H) が好ましくは 0.2 ～ 2 モル、より好ましくは 0.5 ～ 1.3 モルとなる量である。ヒドロシリル基 (Si-H) が少なすぎると、架橋度合が不十分となる結果、硬化物が得られない場合があり、また、多すぎると硬化時に発泡してしまう場合がある。

【 0 0 4 8 】

〔 (D) 成分 〕

本発明の (D) 成分の白金族金属触媒は、(A) 成分中のアルケニル基と (C) 成分中のヒドロシリル基との付加反応を促進する触媒である。この白金族金属触媒としては、入手が比較的容易である点から、白金化合物がよく用いられる。該白金化合物としては、例えば、塩化白金酸；塩化白金酸とエチレンなどのオレフィン、アルコール、ビニルシロキサン等との錯体；及びシリカ、アルミナ、カーボン等に担持された金属白金を挙げることができる。白金化合物以外の白金族

金属触媒としては、ロジウム、ルテニウム、イリジウム及びパラジウム系化合物、例えば、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 等（なお、前記式中、Phはフェニル基である。）を例示することができる。

## 【 0 0 4 9 】

(D) 成分の使用量は、触媒量でよいが、例えば (A) 及び (C) 成分の合計量 1 0 0 部に対して 0. 1 ~ 1 0 0 p p m (白金族金属換算) を配合することが好ましい。

## 【 0 0 5 0 】

## [その他の成分]

本組成物においては、上記の (A) ~ (D) 成分以外にも、各種配合剤を添加することは任意である。ヒドロシリル化反応触媒の制御剤として、例えば 1-エチニル-1-ヒドロキシシクロヘキサン、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ペンテン-3-オール、フェニルブチノールなどのアセチレンアルコールや、3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3, 5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等、あるいはポリメチルビニルシロキサン環式化合物、有機リン化合物等が挙げられ、その添加により硬化反応性と保存安定性を適度に保つことができる。無機質充填剤として、例えば酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、カーボンブラック等が挙げられ、その添加により本組成物から得られるゲル状硬化物の硬さ・機械的強度を調整することができる。中空無機質充填剤又はゴム質の球状充填剤も添加できる。

また、接着性を付与するためにエポキシ基、アルコキシ基等を含む、公知の接着性付与剤を添加することもできる。

これらの配合成分の使用量は、得られる組成物の特性及び硬化物の物性を損わない限りにおいて任意である。

## 【 0 0 5 1 】

## [硬化物]

上記各成分を含む本組成物は、これらを硬化させることにより耐溶剤性、

耐薬品性に優れた硬化物を形成させることができる。

硬化物の形成は、適当な型内に本組成物を注入して硬化を行うか、本組成物を適当な基板上にコーティングした後に硬化を行う等の従来公知の方法により行われる。硬化は、通常 60～150℃の温度で 30～180 分程度の加熱処理によって容易に行うことができる。

#### 【0052】

##### [電気・電子部品]

本発明は、上述した硬化性組成物を用いて各種電気・電子部品を封止することができる。この場合、本組成物の硬化物により封止される電気・電子部品としては、ガス圧センサー、液圧センサー、温度センサー、湿度センサー、回転センサー、Gセンサー、タイミングセンサー、エアフローメーター、電子回路、半導体モジュール、各種コントロールユニット等が挙げられる。

#### 【0053】

##### 【実施例】

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

#### 【0054】

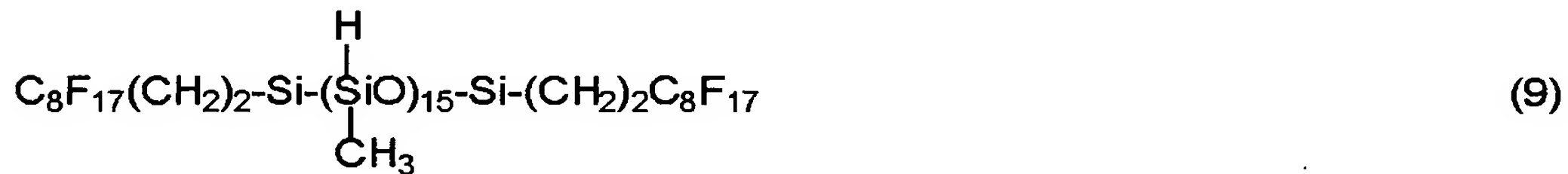
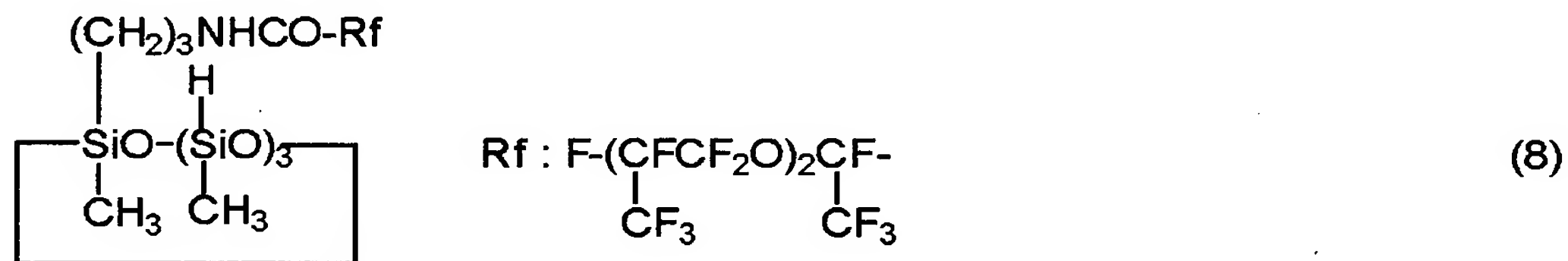
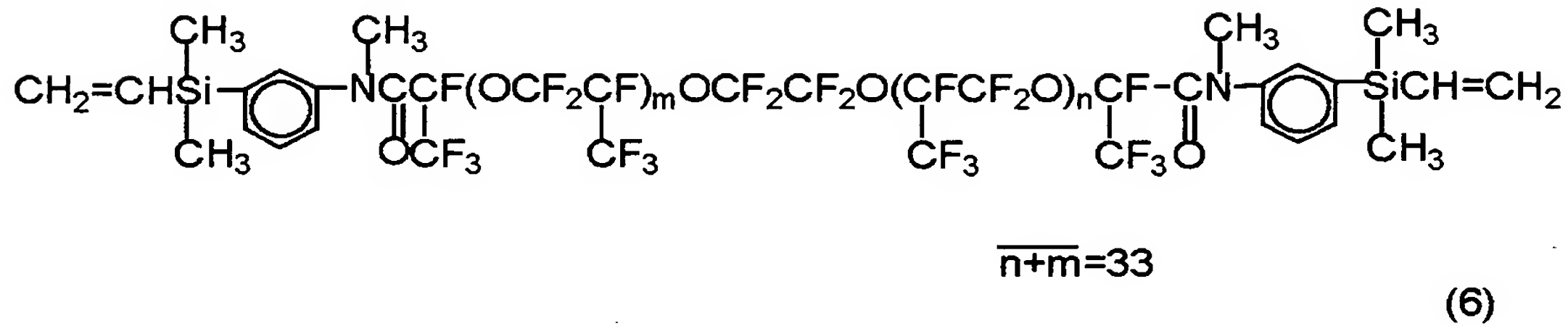
##### [実施例 1]

下記式(6)で示されるポリマー(粘度 2, 100 cSt) 100 重量部と下記式(7)で示されるポリマー 33 重量部に Aerosil R976 (Aerosil 社) 1.5 重量部を配合した。更に、エチニルシクロヘキサノールの 50%トルエン溶液 0.3 重量部、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体のトルエン溶液(白金金属濃度 0.5 重量%) 0.2 重量部、下記式(8)で示される化合物 6.7 重量部、下記式(9)で示される化合物 1.4 重量部を加え、混合して組成物を調製した。

更に、この組成物を 150℃で 10 分間プレス成形、150℃で 50 分間ポストキュアを行い、硬化物を形成した。この硬化物を JIS K6249 に準じて物性を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

#### 【0055】

【化 2 2】



【 0 0 5 6 】

なお、上記式（7）の配合量を変えた場合のガラス転移点の変化を図1に示す。

【 0 0 5 7 】

【実施例 2】

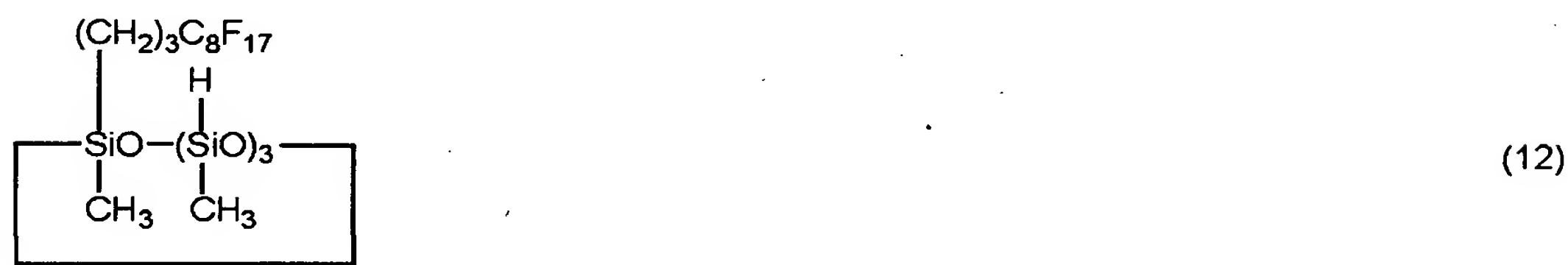
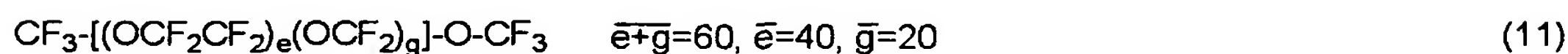
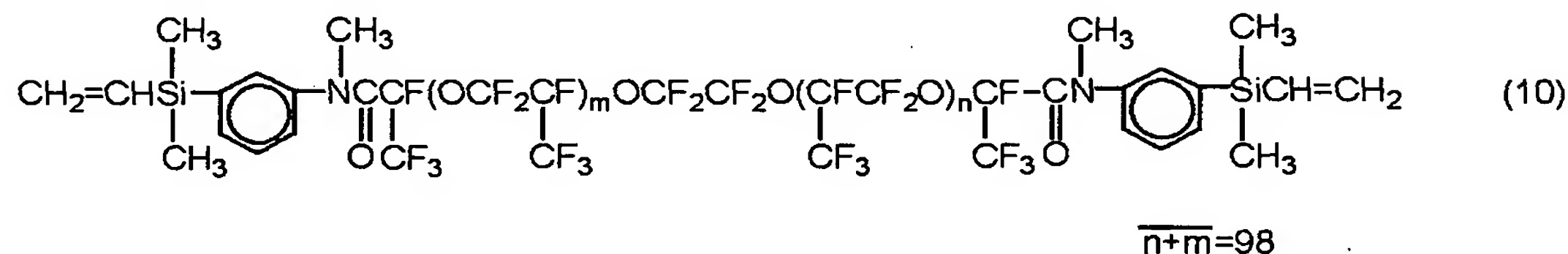
下記式（10）で示されるポリマー（粘度5,600cSt）100重量部と下記式（11）で示されるポリマー25重量部にAerosil R972（Aerosil社）4重量部を配合した。更に、エチルシクロヘキサノールの50%トルエン溶液0.3重量部、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体のトルエン溶液（白金金属濃度0.5重量%）0.2重量部、下記式（12）で示される化合物1.7重量部、式（8）で示される化合物1.1重量部を加え、混合して組成物を調製した。

更に、この組成物を150℃で10分間プレス成形、150℃で50分間ボス

トキユアを行い、硬化物を形成した。この硬化物を J I S K 6 2 4 9 に準じて物性を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 8 】

【化 2 3】



【 0 0 5 9 】

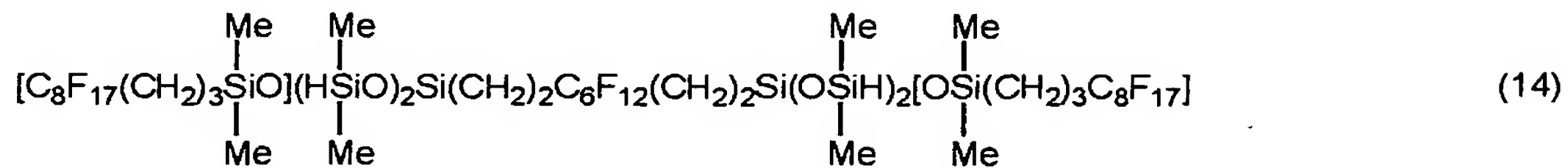
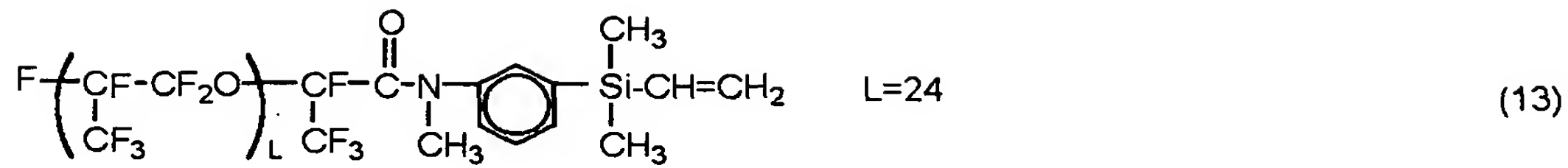
【実施例 3】

式 (6) で示されるポリマー 4 0 重量部と下記式 (1 3) で示されるポリマー (粘度 6 5 0 c S t) 6 0 重量部に、式 (7) で示されるポリマー 3 3 重量部、エチニルシクロヘキサノールの 5 0 % トルエン溶液 0. 1 5 重量部、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体のエタノール溶液 (白金金属濃度 3. 0 重量%) 0. 0 1 5 重量部、下記式 (1 4) で示される化合物 1 5 重量部を加え、混合して組成物を調製した。

更に、この組成物を 1 5 0 °C で 1 時間加熱してゲル状物を形成した。このゲルの針入度 (A S T M D - 1 4 0 3 1 / 4 コーン) を測定した。これらの結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 0 】

【化 2 4】



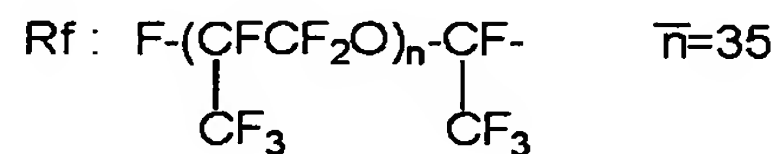
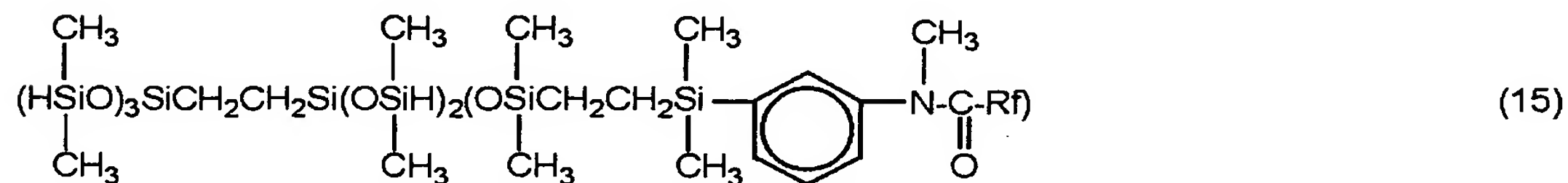
【 0 0 6 1】

〔実施例 4〕

実施例 3 の式 (6) のポリマーを式 (10) のポリマー (粘度 5, 600 cSt) 70 重量部に変更し、式 (13) のポリマーの配合量を 30 重量部に変更し、更に式 (7) のポリマー 25 重量部を加えた。また、実施例 3 の (14) の化合物を下記式 (15) の化合物 25 重量部に変更した以外は実施例 3 と同様に組成物を調製し、ゲル状物を得た。ゲルの針入度を表 2 に示す。

【 0 0 6 2】

【化 2 5】



【 0 0 6 3】

〔比較例 1〕

実施例 1 の組成物中、式 (7) の化合物を配合しない組成物を調製し、実施例 1 と同様の方法にて硬化物を得た。

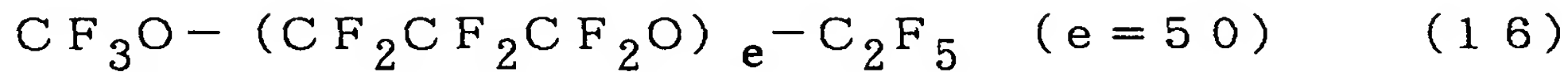
【 0 0 6 4】

〔実施例 5〕

実施例 1 の組成物中、式 (7) の化合物の代わりに下記式 (16) を配合した



以外は実施例 1 と同様な組成物を調製し、実施例 1 と同様の方法にて硬化物を得た。



【0065】

[比較例 2]

実施例 2 の組成物中、式 (11) の化合物を配合しない組成物を調製し、実施例 2 と同様の方法にて硬化物を得た。

【0066】

[比較例 3]

実施例 2 の組成物中、式 (11) の化合物を 50 重量部配合した以外は実施例 2 と同様な組成物を調製し、実施例 1 と同様の方法にて硬化物を得た。

【0067】

[比較例 4]

実施例 3 の組成物中、式 (7) の化合物を配合しない組成物を調製し、実施例 3 と同様の方法にて硬化物を得た。実施例 3 と同様にして測定したゲルの針入度を表 2 に示す

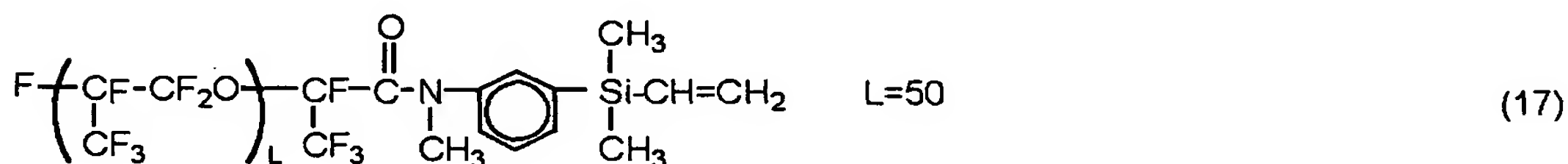
【0068】

[実施例 6]

実施例 3 の式 (13) のポリマーを下記式 (17) のポリマー 60 重量部に変更し、式 (14) の化合物の配合量 15 重量部を 12 重量部に変更した以外は、実施例 3 と同様に組成物を調製した。実施例 3 と同様にして測定したゲルの針入度を表 2 に示す。

【0069】

【化 26】



【0070】

[比較例 5]

実施例 4 の組成物に、更に式 (7) のポリマー 6 0 重量部を配合した以外は、実施例 4 と同様に組成物を調製した。実施例 3 と同様にして測定したゲルの針入度を表 2 に示す。

## 【 0 0 7 1 】

ガラス転移点

D S C による測定により測定した。

溶剤膨潤試験

実施例 1, 2, 5 及び比較例 1 ~ 3 ; J I S K 6 2 5 8 に従って、硬化物を 2 3 °C にて 7 日間浸漬し、体積変化率を測定した。

実施例 3, 4, 6 及び比較例 4, 5 ; 3 5 φ × 1 5 m m のガラス容器内に硬化物を作製し、2 3 °C にて 7 日間浸漬し、重量変化率を測定した。

ブリード試験

実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 5 の組成物を 4 9 m m φ × 1 0 m m の容器内にて実施例 1 記載の方法により、同様に硬化させた。容器より硬化物を取り出し、濾紙 ( 1 2 5 m m φ ) を 5 枚重ねた上に置き、更にその上部に 5 0 0 g の重りを乗せた。

2 3 °C にて 1, 0 0 0 時間放置後、サンプルと接している濾紙以外の重量増加量を測定し、これをブリード量とした。結果を表 3 に示す。

## 【 0 0 7 2 】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
硬さ (デュロメータタイプA)	30	25	29	35	28	23
引張強さ(MPa)	1.0	1.2	1.3	1.1	1.3	1.0
伸び率(%)	160	230	160	150	180	200
ガソリン浸漬(%)	4.2	2.8	5.8	5.8	3.4	2.7
メタノール浸漬(%)	1.2	1.0	1.2	1.2	1.1	1.1
ガラス転移点(°C)	-72	-72	-68	-48	-46	-65

## 【 0 0 7 3 】

【表 2】

	実施例 3	実施例 4	実施例 6	比較例 4	比較例 5
針入度	70	30	72	65	35
ガソリン浸漬(%)	5.3	2.8	5.5	6.8	3.2
メタノール浸漬(%)	0.4	0.1	0.2	0.6	0.1
ガラス転移点(℃)	-78	-78	-75	-55	-64

【 0 0 7 4 】

【表 3】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
ブリード量(g)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.03	0.05
	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	
ブリード量(g)	0.0	0.0	0.08	0.0	0.22	

【 0 0 7 5 】

## 〔実施例 7、比較例 6〕

上記実施例 3、比較例 4 の組成物を用いて圧力センサーを封止、保護し、低温作動試験及び耐酸試験に供した。

低温作動試験

実施例 3 の組成物にて保護された圧力センサーと、比較例 4 の組成物にて保護された圧力センサーを -40℃ にて作動試験を行った。

実施例 3 の組成物にて保護された圧力センサーは、-40℃ において異常無く作動した。これに対し、比較例 5 の組成物にて保護された圧力センサーは、-40℃ において正確に圧力を感知することができなかった。また、低温時の硬さの上昇によりワイヤが断線するものもあった。

耐酸試験

実施例 3 の組成物にて保護された圧力センサーと、比較例 4 の組成物にて保護された圧力センサーを pH1 の硫酸水溶液及び硝酸水溶液に 23℃ にて 500 時間浸漬した。

500 時間後、作動試験を行ったところ、比較例 4 にて保護された圧力センサーは作動異常を生じた。実施例 3 にて保護されたものは異常なかった。

比較例 5 にて保護された圧力センサーは、半導体部、ワイヤー、リードに腐食

が認められた。

【 0 0 7 6 】

〔実施例 8、比較例 7〕

上記実施例 1 ～ 6、比較例 1 ～ 5 の組成物を用いてエアロメーターを封止、保護し、下記ヒートショック試験に供した。

ヒートショック試験

－ 4 0 ℃（1 時間）と 1 5 0 ℃（1 時間）のサイクルを 1, 0 0 0 サイクル行った。実施例にて示されたセンサーは異常なかった。これに対し、比較例 1, 2, 4 にて保護されたものは低温時の硬さの上昇によりワイヤーの断線が認められた。また、比較例 3, 5 にて保護されたものはパッケージとのクリアランスよりブリード物が検出部へ移行し、エア流量を検出することができなかった。

【発明の効果】

本発明の硬化性組成物は、低温時においても柔軟な硬化物を与え、また圧力変動等の応力や熱履歴によりゲルからフリーなオイル成分のブリードが少なく、耐薬品性に優れた硬化物を与える。

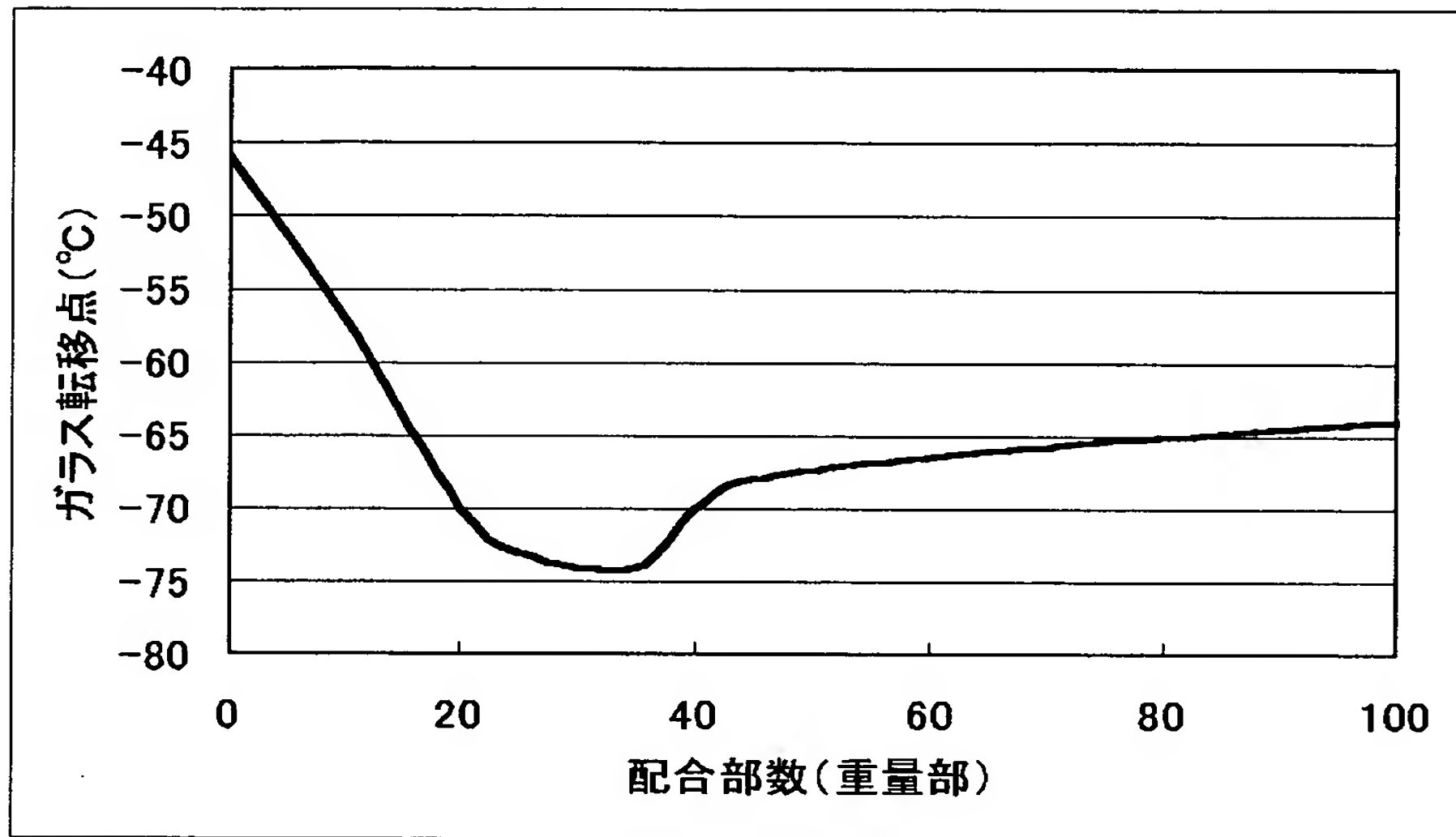
【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 1 において、（B）成分の配合量を変えたときの硬化物のガラス転移点変化を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 (A) - (CF(CF<sub>3</sub>)-CF<sub>2</sub>-O) - 単位を含むアルケニル  
基含有フッ素ポリマー 100重量部

(B) - [(CF<sub>2</sub>)<sub>k</sub>O] - (式中、kは1～6) 単位を含むアルケニル基を含  
有しない無官能フッ素ポリマー 20～40重量部

(C) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有するオルガノハイ  
ドロジェンシロキサン化合物 硬化有効量

(D) 白金族金属触媒 触媒量

を含有してなる硬化性組成物。

【効果】 本発明の硬化性組成物は、低温時においても柔軟な硬化物を与え、ま  
た圧力変動等の応力や熱履歴によりゲルからフリーなオイル成分のブリードが少  
なく、耐薬品性に優れた硬化物を与える。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 0 6 0 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号  
氏 名 信越化学工業株式会社